



Influence de la microstructure sur le comportement tribologique de dépôts composites projetés plasma

Mélissa Delqué

► To cite this version:

Mélissa Delqué. Influence de la microstructure sur le comportement tribologique de dépôts composites projetés plasma. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2007. Français. NNT: . tel-00266009

HAL Id: tel-00266009

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00266009>

Submitted on 20 Mar 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

M. P. HOUDY	Université d'Evry-Val-d'Essonne	Président
Mme S. COSTIL	Université Technologique de Belfort-Montbéliard	Rapporteur
M. A-B. VANNES	Ecole Centrale de Lyon	Rapporteur
M. P. AUBERT	Université d'Evry-Val-d'Essonne	Examineur
M. R. GRAS	Supméca Paris	Examineur
M. A. PASGRIMAUD	Renault, Technocentre de Guyancourt	Examineur
M. V. GUIPONT	Ecole des Mines de Paris	Examineur
M. M. JEANDIN	Ecole des Mines de Paris	Examineur

REMERCIEMENTS

Voici venu le temps (et ce n'est pas trop tôt diront certains...) de mettre un point final à ce manuscrit et de clore ce chapitre de ma vie, en adressant mes remerciements les plus sincères aux personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à ce travail.

Cette thèse a été menée au sein du Centre des Matériaux (CdM) de l'Ecole des Mines de Paris : je tiens ainsi à remercier Jean-Pierre Trottier et Esteban Busso, les deux directeurs successifs du laboratoire pendant ma thèse, pour m'avoir permis d'évoluer dans un environnement de qualité aussi bien technique qu'humain.

Je souhaite remercier l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail. Plus particulièrement, je remercie Philippe Houdy pour m'avoir fait le plaisir de présider le jury et André-Bernard Vannes et Sophie Costil pour l'attention particulière portée au manuscrit en leur qualité de rapporteurs.

Toute ma reconnaissance à Michel Jeandin, le directeur de cette thèse, pour ses conseils précieux, sa grande disponibilité et son optimisme débordant. Merci pour m'avoir guidé et encouragé tout au long de ces années et pour sa patience à mon égard sur la fin de la thèse...

Un grand MERCI aux différents acteurs du CdM qui contribuent à bien des niveaux à rendre la vie d'un thésard agréable :

François Borit, sans qui je n'aurais pas eu de matériaux à étudier ! Merci pour m'avoir initié à la projection plasma, pour sa disponibilité et ses délicieuses fondues Savoyarde et au Toblerone ;

Nicole De Dave-Fabrègue, pour son aide, notamment en Microscopie Electronique à Balayage, en AFM/Nanoindentation et en tribologie, et surtout pour sa gentillesse, nos *papotages* devant le nanoindenteur et son soutien ;

Vincent Guipont, pour tout le travail préliminaire réalisé en Projection Plasma Réactive nécessaire au lancement de cette thèse et pour ses nombreux conseils et ses encouragements ;

Daniel Pachoutinsky, pour les analyses en Diffraction des Rayons X ;

Gérard Frot, pour les cartographies et analyses par Microsonde de Castaing ;

Maria Betbeder et François Grillon, pour les formations et leur aide en Microscopie Electronique à Balayage ;

Franck N'Guyen et Benjamin Henry, pour l'analyse d'images ;

Régine Molins, pour les observations et analyses par Microscopie Electronique en Transmission ;

Dominique Blondeau et Liliane Locicero pour les démarches administratives et Odile Adam pour son aide pour l'étude bibliographique ;

Les thésards et autres personnes du CdM, que j'ai eu le plaisir de côtoyer, en partageant un bureau, au détour d'un couloir, lors d'une pause-café, au cours de séances de polissage intensif, lors d'une course de kart (glissante), lors des « 12h », ... : les Sophie(s), Benj, Sébastien, Olivier, Dimitris, Tolga, Mickaël, Alba, Bénédicte, Géraldine, Paul-André, Elodie, Julien, Kamel, Ludovic, Yves, Michel, Anne, Grégory, Nicolas, Jérémy, Anne-Sophie,...

Je tiens également à adresser mes remerciements à l'équipe du Laboratoire d'Etude des Milieux Nanométriques, Pascal Aubert, Olek Maciejak et Sid Labdi, pour leur accueil chaleureux et pour l'aide indispensable qu'ils m'ont apportée lors des essais de nanoindentation.

Merci à ma famille, qui a suivi tout ça de loin, sans trop savoir ce que je faisais, mais qui était là pour me soutenir. En particulier, merci à mon père, pour ses relectures du manuscrit. Un petit mot pour mes cop's de toujours, Manue, Céline et Manu, qui malgré l'éloignement de ces dernières années, sont toujours là pour me supporter...

Enfin, je ne serais certainement pas en train d'écrire ces quelques lignes, sans la présence à mes côtés d'Olivier... Merci énormément pour ton amour et ton soutien inconditionnels et indéfectibles.

Mélissa

(La Ville Rose, le 16 Septembre 2007)

TABLE DES MATIÈRES

NOMENCLATURE	5
INTRODUCTION GENERALE	7
CHAPITRE I : ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES	13
1. Revêtements composites projetés	16
1.1. Généralités sur les matériaux composites.....	16
1.2. Revêtements composites projetés.....	17
1.2.1. Applications et composition de dépôts composites projetés	17
1.2.2. Elaboration par projection plasma.....	18
1.3. Projection thermique	18
1.3.1. Principe de la projection plasma.....	20
1.3.2. Modes de projection plasma.....	21
1.3.3. Traitement des particules dans le plasma	23
1.3.4. Construction d'un dépôt projeté plasma	25
1.3.5. Réactivité chimique en projection plasma	25
2. Tribologie des revêtements composites projetés plasma	27
2.1. Eléments de tribologie.....	27
2.1.1. Système tribologique	28
2.1.2. Concept du troisième corps	29
2.1.3. Mécanismes de dégradation de surface	31
2.2. Comportement tribologique des revêtements composites	33
2.2.1. Cas des composites à base d'alliage de titane	33
2.2.2. Cas des composites à base d'alliage de cuivre	33
2.2.3. Influence des paramètres microstructuraux sur le comportement tribologique	33
3. Conclusion	36
CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	37
1. Matériaux	40
1.1. Poudres	40
1.1.1. Poudre de bronze d'aluminium	40
1.1.2. Poudre de TA6V.....	41
1.1.3. Poudre d'alumine	41
1.2. Substrats	42
1.2.1. Acier XC70.....	43

1.2.2. Acier inoxydable 316L	43
2. Procédé d'élaboration des revêtements	43
2.1. Description générale de l'installation de projection	43
2.2. Montages expérimentaux.....	44
2.2.1. Montage plan pour APS	44
2.2.2. Montage cylindrique pour RPS et HPRPS	45
2.3. Paramètres de projection	45
3. Méthodes de caractérisation des revêtements	46
3.1. Méthode d'analyse de la microstructure.....	46
3.1.1. Préparation des échantillons	46
3.1.2. Microscopie	46
3.1.3. Microanalyse X.....	48
3.1.4. Diffraction des rayons X	48
3.2. Outils pour l'étude de la microstructure	48
3.2.1. Etat de surface	48
3.2.2. Microscopie associée à l'analyse d'images	48
3.3. Caractérisation des propriétés mécaniques.....	49
3.3.1. Microdureté Vickers	49
3.3.2. Nanoindentation	50
3.4. Etude du comportement tribologique	52
3.4.1. Dispositif expérimental	52
3.4.2. Paramètres des essais	53
3.4.3. Résultats des essais	54
 CHAPITRE III : ELABORATION DE DEPOTS COMPOSITES PAR PROJECTION PLASMA	 59
1. Choix des matériaux et des procédés pour l'élaboration de dépôts composites	62
2. Elaboration de dépôts composites à structure particulière	63
2.1. Etude microstructurale des dépôts composites co-projetés	63
2.1.1. Microstructure des dépôts	63
2.1.2. Nature des phases oxydées.....	65
2.2. Influence des paramètres de projection sur la microstructure	66
2.2.1. Influence du mode d'injection des poudres	66
2.2.2. Influence de la granulométrie de la poudre	68
2.2.3. Influence de la position des injecteurs.....	68
2.2.4. Influence du débit de poudre d'alumine	72
2.2.5. Conclusion.....	73
2.3. Sélection de dépôts composites pour l'étude tribologique	74
2.3.1. Microstructures des dépôts composites choisis	74

2.3.2. Propriétés mécaniques locales des dépôts composites choisis	76
3. Elaboration de dépôts composites à structure lamellaire	80
3.1. Choix des conditions de projection et des paramètres de l'étude	80
3.2. Etude microstructurale des dépôts composites nitrurés	82
3.2.1. Microstructure des dépôts	82
3.2.2. Nature des phases nitrurées	84
3.2.3. Discussion	86
3.3. Influence des paramètres de projection sur le processus de nitruration ...	87
3.3.1. Influence de la pression	88
3.3.2. Influence de l'azote en tant que gaz plasmagène	88
3.3.3. Influence de la granulométrie	88
3.3.4. Influence de la distance de projection	88
3.3.5. Discussion	88
3.4. Sélection de dépôts composites pour l'étude tribologique	90
3.4.1. Microstructures des dépôts composites choisis	90
3.4.2. Propriétés mécaniques locales des dépôts composites choisis	92
4. Conclusion	94
 CHAPITRE IV : ETUDE TRIBOLOGIQUE DES DEPOTS COMPOSITES PROJETES PLASMA	 95
1. Etude tribologique des dépôts composites à structure particulaire	98
1.1. Essais de frottement	98
1.1.1. Essais continus	98
1.1.2. Essais interrompus	102
1.2. Usure des dépôts	104
1.2.1. Etude des pistes d'usure	104
1.2.2. Etude des débris d'usure	112
1.3. Synthèse des résultats	113
2. Etude tribologique des dépôts composites à structure lamellaire	114
2.1. Essais de frottement	115
2.1.1. Essais sur dépôts bruts de projection	115
2.1.2. Essais sur dépôts polis	118
2.2. Usure des dépôts	119
2.2.1. Etude des pistes d'usure	119
2.2.2. Etude des débris d'usure	126
2.3. Synthèse des résultats	127
3. Conclusion	128

CHAPITRE V : MECANISMES D'USURE DES DEPOTS COMPOSITES PROJETES PLASMA	131
1. Mécanismes d'usure communs aux dépôts composites	134
1.1. Usure de la matrice.....	134
1.2. Usure des renforts.....	135
1.3. Formation d'un tribofilm.....	136
1.4. Conclusion.....	138
2. Influence de la microstructure des dépôts composites sur leur comportement tribologique	139
2.1. Cas des composites à structure particulaire.....	140
2.1.1. Rôle du renfort particulaire sur la formation du tribofilm.....	140
2.1.2. Rôle des oxydes interlamellaires sur l'usure des dépôts composites	140
2.1.3. Rôle de la rugosité initiale sur les caractéristiques tribologiques.....	142
2.1.4. Conclusion.....	143
2.2. Cas des composites à structure lamellaire	144
2.2.1. Rôle de la porosité sur la résistance à l'usure.....	144
2.2.2. Rôle de la rugosité de la surface usée sur le frottement.....	145
2.2.3. Conclusion.....	146
2.3. Corrélation microstructure - propriétés mécaniques du tribofilm	147
2.3.1. Cas des dépôts composites à structure particulaire	147
2.3.2. Cas des dépôts composites à structure lamellaire	148
2.3.3. Conclusion.....	150
3. Conclusion	152
 CONCLUSION GENERALE.....	 153
 ANNEXES.....	 159
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	 163
 PUBLICATIONS	 175

NOMENCLATURE DES GRANDEURS PHYSIQUES

a	Rayon de méplat de la calotte sphérique (m)
A	Aire de contact projetée de l'empreinte (m ²)
A _{phase}	Aire d'une phase (m ²)
b	Hauteur de la calotte sphérique (m)
d	Largeur de la piste d'usure (mm)
E	Module d'Young (GPa)
E _i	Module d'Young de l'indenteur Berkovich – E _i = 1017 GPa
E _r	Module d'Young réduit (GPa)
F _n	Force normale (N)
F _t	Force tangentielle (N)
h	Déplacement total de l'indenteur (nm)
h _{max}	Profondeur de contact maximale (nm)
h _c	Profondeur de contact entre la surface et l'indenteur (nm)
h _f	Profondeur finale après la décharge (nm)
H	Nanodureté (GPa)
k	Taux d'usure (m ² .N ⁻¹)
k _b	Taux d'usure de la bille (m ² .N ⁻¹)
k _p	Taux d'usure du disque (m ² .N ⁻¹)
K _α	Raie X correspondant au passage d'un électron des couches électroniques L à K
l	Longueur de glissement (m)
n	Nombre de tours du disque
P _{max}	Charge maximale appliquée sur la pointe Berkovich (μN)
P _{usure} ^{max}	Profondeur d'usure maximale (m)
r	Rayon de giration de la piste d'usure (m)
R	Rayon de la bille d'alumine (mm)
Ra	Rugosité moyenne (μm)
S	Rigidité (N.m ⁻¹)
S _{usure}	Aire de la section d'usure (m ²)
V	Volume de matière perdue (m ³)
V _b	Volume de matière perdue par la bille (m ³)
V _p	Volume de matière perdue par le disque (m ³)
β	Constante - β = 1,0226 dans le cas d'un indenteur Berkovich
θ	Angle d'incidence des rayons X (°)
λ	Longueur d'onde (Å)
μ	Coefficient de frottement (sans unité)
ν	Coefficient de Poisson du matériau indenté (sans unité)
ν _i	Coefficient de Poisson de l'indenteur Berkovich- ν _i = 0,07 (sans unité)

Introduction Générale

La demande industrielle pour l'amélioration de la résistance aux frottements et à l'usure de pièces, tant mécaniques que de structure, est en constante croissance depuis plus de 20 ans. Elle se justifie notamment par la volonté de réduire les pertes considérables liées aux phénomènes de frottement/usure. Il est généralement admis qu'elles représentent de 6 à 10 % du Produit National Brut des pays industrialisés. Dans les applications mécaniques, par exemple, 30 % des causes d'avarie sont dues à l'usure. Dans ce contexte, la stratégie industrielle est souvent de recourir aux revêtements pour améliorer les performances et allonger la durée de vie d'un système mécanique. Ces revêtements sont techniquement et/ou économiquement avantageux par rapport à un changement du matériau constituant la pièce à améliorer. En outre, il est demandé de plus en plus fréquemment aux pièces de résister à des sollicitations impliquant simultanément plusieurs phénomènes (frottement, abrasion, corrosion, chocs, ...). Le matériau composite trouve ici tout son intérêt. Chacune des phases, en gardant ses propriétés intrinsèques dans le matériau composite, apporte de nouvelles combinaisons de propriétés physiques, mécaniques, thermiques, ...

Ces dernières années, les études menées dans le domaine de la tribologie font ressortir l'intérêt des revêtements composites et notamment des revêtements composites projetés. Plus particulièrement, les dépôts à matrice métallique renforcés par une céramique présentent un fort potentiel pour des applications tribologiques dans les industries aéronautique et automobile. En dehors des nombreux travaux consacrés au comportement tribologique des matériaux composites élaborés par les divers procédés de métallurgie des poudres, très peu d'études traitent des mécanismes d'usure régissant la dégradation de surface des revêtements composites projetés. Cela s'explique par les caractéristiques particulières de ces dépôts projetés (structure lamellaire hétérogène, anisotropie des propriétés, présence de contraintes résiduelles, ...) qui rendent difficile la compréhension de leur comportement tribologique. La sélection des revêtements pour une application précise est fondée sur des expérimentations et ensuite affinée sur le mécanisme réel mais ne repose pas sur des règles établies. L'étude du comportement tribologique de ces revêtements composites projetés, objet de cette thèse, la faciliterait, cependant, considérablement.

Dans l'industrie aéronautique, le développement de revêtements composites à base d'alliage de titane par projection thermique conduirait à les substituer aux classiques revêtements projetés de type WC-Co, matériaux résistant à l'usure mais à haute densité. En effet, en raison de sa faible masse volumique, ses excellentes propriétés mécaniques et sa bonne résistance à la corrosion, l'alliage TA6V (Ti-6Al-4V) se pose en excellent matériau de matrice. Néanmoins, du fait de son mauvais comportement tribologique, il doit être renforcé. Dans l'industrie automobile, l'emploi d'un alliage de cuivre, un bronze d'aluminium, qui présente une bonne résistance à l'usure, peut être envisagé en tant que matériau de base, pour la réalisation d'un coussinet d'un organe de glissement. Dans ces deux cas, l'incorporation d'une phase céramique au sein de la matrice métallique permettrait d'augmenter les propriétés tribologiques de ces alliages.

Parmi les divers procédés de projection thermique, la technique de dépôt la plus adéquate semble être la projection plasma, bien adaptée à l'élaboration de dépôts composites. En outre, cette technique est industriellement répandue dans de nombreux secteurs pour des applications tribologiques, tels que l'automobile (paliers, cylindres de blocs moteurs, ...); l'aéronautique (pieds des aubes, ...); les biomatériaux (prothèses, ...). En effet, la projection plasma est un procédé souple, aussi bien pour le choix des matériaux que pour celui des conditions expérimentales, autorisant par conséquent une large palette d'applications. Ce procédé permet ainsi l'élaboration de dépôts composites, par la mise en œuvre de deux

variantes de la projection plasma. D'une part, la projection plasma réactive consiste en la formation « in situ » de renforts lors de la projection d'un matériau réagissant avec l'atmosphère environnante. D'autre part, la fabrication d'un dépôt composite peut également être réalisée par co-projection, c'est-à-dire par la projection simultanée de deux matériaux dont un est destiné au renforcement. Dans le cadre de cette étude, ces deux modes de projection ont fait l'objet de développements spéciaux.

Du fait de leur mode d'élaboration, les microstructures des revêtements projetés sont complexes et les propriétés qui en dépendent hétérogènes. Afin d'optimiser la qualité des dépôts, il semble donc nécessaire d'établir des relations entre microstructure et propriétés tribologiques. Cet objectif passe notamment par l'étude des propriétés mécaniques à l'échelle locale du dépôt et leur répercussion sur son comportement tribologique à l'échelle macroscopique.

Cette thèse vise donc à développer par projection plasma des revêtements composites à matrice métallique résistant à l'usure et à étudier l'influence de la microstructure de ces dépôts sur leurs propriétés tribologiques. Pour cela, une gamme étendue de microstructures a été obtenue en employant la projection plasma réactive et en surpression et la co-projection plasma. Ces deux procédés permettent de réaliser des microstructures variées dont les éléments constitutifs pourront être isolés pour déterminer leur rôle sur le comportement tribologique des dépôts composites.

Ce mémoire est organisé selon cinq chapitres.

Le chapitre I met à la disposition du lecteur les éléments bibliographiques relatifs aux principaux thèmes abordés dans la suite de ce rapport. Une première partie traite des revêtements composites obtenus par projection thermique, avec les matériaux et les applications ainsi que les différentes techniques de projection plasma pour élaborer des composites. Le procédé de projection plasma, en particulier en atmosphère réactive et en surpression, y est présenté en détails. Dans la deuxième partie, des notions de tribologie sont exposées, suivies par un état de l'art sur la tribologie des revêtements composites projetés. Le rôle la microstructure des dépôts projetés sur leur comportement tribologique est notamment développé.

Le chapitre II introduit les matériaux et les différentes techniques expérimentales mises en œuvre, depuis les procédés d'élaboration des revêtements étudiés jusqu'aux moyens de caractérisation des pistes d'usure obtenues après les essais de frottement. Les nombreuses techniques utilisées pour la caractérisation (microstructurale, tribologique et mécanique) des dépôts composites y sont également décrites.

Le chapitre III est consacré à l'élaboration de dépôts composites par projection plasma réactive et à leur étude microstructurale. Une partie de ce chapitre est relative aux dépôts réalisés par co-projection plasma sous air atmosphérique, une autre aux dépôts obtenus par projection réactive sous azote et plus particulièrement en surpression, variante la plus innovante de la projection plasma. Pour les deux types de revêtements composites, le rôle des paramètres expérimentaux sur la microstructure des matériaux est évalué. Après une phase d'optimisation du procédé, des dépôts composites obtenus avec les deux modes de projection, présentant diverses microstructures, sont choisis. Une étude plus approfondie, notamment de leurs propriétés mécaniques à l'échelle locale du dépôt, est menée.

Le chapitre IV porte sur l'étude des propriétés tribologiques des quatre dépôts composites sélectionnés lors de l'étude de leur procédé de fabrication dans la troisième partie. Celle-ci a été menée grâce à des essais tribométriques de type « pion-disque » couplés à des observations microscopiques et des analyses chimiques.

Le chapitre V se propose d'établir les mécanismes d'usure qui régissent l'usure des dépôts composites à partir des résultats du chapitre IV. L'analogie entre les deux types de revêtements composites renforcés par une céramique est établie à partir des similitudes mises en évidence dans les mécanismes de dégradation de surface. Les liens entre les mécanismes d'usure et les microstructures propres à chaque type de dépôt sont explicités.

Une conclusion générale clôt ce mémoire en faisant ressortir les principaux résultats de l'étude. Des perspectives générales à donner à cette étude sont également proposées.

Chapitre I

Eléments Bibliographiques

Sommaire

1. Revêtements composites projetés	16
1.1. Généralités sur les matériaux composites	16
1.2. Revêtements composites projetés	17
1.2.1. Applications et composition de dépôts composites projetés	17
1.2.2. Elaboration par projection plasma.....	18
1.2.2.1. Dépôts composites par projection d'un mélange de poudres ou projection de poudres composites	18
1.2.2.2. Dépôts composites in situ.....	18
1.2.2.3. Dépôts composites co-projetés plasma	18
1.3. Projection thermique	18
1.3.1. Principe de la projection plasma.....	20
1.3.2. Modes de projection plasma.....	21
1.3.2.1. Projection plasma sous atmosphère réactive (modes APS et RPS)	21
1.3.2.2. Projection plasma en surpression (mode HPPS)	22
1.3.3. Traitement des particules dans le plasma	22
1.3.3.1. Le plasma	22
1.3.3.2. Injection et co-injection des particules dans le plasma	23
1.3.3.3. Interaction plasma-particules	24
1.3.4. Construction d'un dépôt projeté plasma	24
1.3.5. Réactivité chimique en projection plasma	25
1.3.5.1. Oxydation	25
1.3.5.2. Nitruration	27
2. Tribologie des revêtements composites projetés plasma	27
2.1. Eléments de tribologie.....	27
2.1.1. Système tribologique	28
2.1.2. Concept du troisième corps	28
2.1.2.1. Le triplet tribologique.....	28
2.1.2.2. L'accommodation de vitesse	29
2.1.2.3. Le circuit tribologique	30
2.1.3. Mécanismes de dégradation de surface	30
2.2. Comportement tribologique des revêtements composites.....	33
2.2.1. Cas des composites à base d'alliage de titane	33
2.2.2. Cas des composites à base d'alliage de cuivre	33
2.2.3. Influence des paramètres microstructuraux sur le comportement tribologique	33
2.2.3.1. Rôle des renforts.....	34
2.2.3.2. Rôle de la porosité.....	35
2.2.3.3. Rôle de la rugosité de surface	35
3. Conclusion	36

Ce chapitre est consacré à la présentation des principaux éléments bibliographiques relatifs aux principaux thèmes abordés dans ce mémoire.

La première partie traite des revêtements composites obtenus par projection thermique. Après quelques généralités sur les composites à matrice métallique, sont abordés les applications et les matériaux ainsi que les techniques d'élaboration des dépôts composites à matrice métallique par projection plasma.

Les fondements et les principes de la projection plasma ainsi que les mécanismes et les phénomènes intervenant lors de la projection de particules dans une atmosphère réactive sont ensuite exposés.

Dans la deuxième partie du chapitre, des éléments de tribologie sont donnés avec notamment la définition du système tribologique, la notion de troisième corps et les mécanismes de dégradation de surface les plus couramment rencontrés.

Enfin, les principaux paramètres microstructuraux d'un revêtement composite projeté plasma qui peuvent influencer sur son comportement tribologique sont présentés.

1. Revêtements composites projetés

1.1. Généralités sur les matériaux composites

Un composite se présente sous la forme d'un assemblage intime d'au moins deux corps non totalement miscibles avec des structures différentes dont les caractéristiques individuelles se combinent pour donner un matériau hétérogène avec des propriétés globales améliorées. Les composites se composent d'un renfort (sous forme de particule ou de fibre) qui représente l'armature du matériau, enrobé dans une matrice (organique, métallique ou céramique) donnant au composite sa cohésion et sa forme finales.

Un composite à matrice métallique est ainsi constitué d'une matrice métallique et d'un renfort métallique ou céramique. Dans le cadre de cette étude, seuls les composites à matrice métallique renforcée par une céramique (à l'exclusion des renforts fibreux) seront considérés. Ces composites offrent une combinaison unique de propriétés qui permet leur emploi dans des domaines très variés. En particulier, ils présentent une excellente résistance à l'usure grâce à la présence de particules de renfort dures et une faible densité [MAS96]. De plus, selon la morphologie et la répartition et proportion des particules, il est possible de faire varier les propriétés de ces matériaux [MAS96]. Celles-ci dépendent donc fortement de la microstructure des composites et par conséquent de leur mode d'élaboration [SYE04].

Les particules céramiques constituant le renfort les plus couramment employées sont le carbure de silicium (SiC) et l'alumine (Al_2O_3). Cependant, d'autres types de renforcements ont été étudiés comme le carbure de bore (B_4C), le carbure de tungstène (WC), le carbure de titane (TiC), le diborure de titane (TiB_2), la zircone (ZrO_2) ou le graphite [MIS03].

Les alliages utilisés pour l'élaboration des matériaux composites métal-céramique sont nombreux mais ceux qui ont été les plus étudiés ces dernières décennies sont les alliages d'aluminium. Les composites à base d'aluminium renforcés par une céramique possèdent, en plus d'une faible densité, d'excellentes propriétés mécaniques, notamment à haute température et une bonne résistance à l'usure. Ils sont notamment employés dans les secteurs de l'automobile et de l'aéronautique, en tant que matériaux résistant à l'usure et au frottement [SHO06] [DURA07] [UY07].

Les alliages de titane constituent un autre type de matériaux légers très utilisés dans l'industrie de l'aéronautique du fait de leurs excellentes propriétés mécaniques associées à une faible densité et de leur bonne résistance à la corrosion. Depuis quelques années, leur domaine d'emploi s'est élargi, notamment grâce au développement de matériaux composites à base de titane renforcés par une céramique pour des applications anti-usure (engrenage, palier, ...) [ALM99] [KIM*02]. En effet, le renforcement d'un alliage de titane par des particules permet d'augmenter fortement sa résistance à l'usure, reconnue pour être médiocre sans renforcement. Ces composites sont également développés sous forme de matériaux à gradient de fonction par fusion laser sous atmosphère d'azote [MAN06] et présentent de bonnes propriétés tribologiques grâce à la présence de TiN.

Les composites à base de cuivre et de ses alliages sont aussi très étudiés car ce sont des matériaux prometteurs pour des applications où des conductivités électriques et thermiques élevées associées à une bonne résistance à l'usure sont requises. Ils sont en particulier développés pour des applications de contacts électriques où des phénomènes de frottement peuvent avoir lieu [TU03] [ZHA04] [DESH06].

1.2.Revêtements composites projetés

Les revêtements composites à matrice métallique renforcés par une céramique ont été développés par divers procédés : projection thermique [BAR06], dépôt électrolytique [SRI07], dépôt physique en phase vapeur (PVD) [NUN02], projection laser [YAK04],

La projection thermique est l'une des techniques les plus adaptées pour l'élaboration de revêtement à matrice métallique du fait de ses multiples fonctionnalités et de son aspect économique. Dans les paragraphes suivants, les applications et les méthodes d'élaboration de ces revêtements par projection thermique sont décrites.

1.2.1. Applications et composition de dépôts composites projetés

En général, les revêtements composites métal-céramique élaborés par projection thermique sont utilisés pour des applications tribologiques car ils combinent différentes propriétés telles que la résistance à l'abrasion, à l'érosion, aux hautes températures et aux atmosphères corrosives. L'incorporation de particules céramiques au sein de la matrice métallique (carbures, oxydes ou nitrures) permet d'associer la dureté des particules de céramique à la ténacité de la matrice et lui conférer ainsi des propriétés améliorées. Quelques exemples de dépôts composites élaborés par projection thermique sont donnés ci-dessous.

Les dépôts composites à base de carbure de tungstène, constitués de particules de WC dans une matrice métallique (Co, Ni, Cr ou leurs alliages), sont largement employés dans l'industrie pour leur résistance à l'usure, leurs bonnes propriétés mécaniques à hautes températures ainsi que leur résistance à la corrosion [TOM01]. Les principaux paramètres qui influencent leurs propriétés étant la taille des carbures et leur proportion, le développement récent de dépôts nanostructurés par projection de poudres nanométriques a permis d'améliorer les propriétés de cette gamme de matériaux [SHI05] [KIM06]. D'autres revêtements à base de carbure de chrome ($\text{WC-Cr}_3\text{C}_2$ et $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$) sont aussi mis en œuvre pour leur bonne résistance à l'érosion [TOM01] [STA*01] [MATT07].

Ces dernières années, des travaux se sont consacrés à l'étude de dépôts composites à base de nitrures tels que les nitrures de titane (TiN) qui ont donné lieu à de nombreuses publications [VAL*00] [BACH01] [GUIP02] [FEN04] [BOR06]. Par ailleurs, le renforcement de matrices métalliques par des nitrures d'aluminium (AlN) [YAM07] et des nitrures de fer (Fe_4N) [YAM06] a également été étudié. En effet, ces phases nitrurées présentent une bonne résistance à l'usure et à la corrosion, une dureté et une conductivité thermique élevées, ..., ce qui permet l'emploi des revêtements composites contenant ces phases dans de nombreuses applications.

D'un grand intérêt de par leurs propriétés (cf. § 1.1), les revêtements composites à base d'alliages d'aluminium sont également développés par projection thermique, en particulier pour des applications tribologiques : Al-SiC [GHO98] [GUI01], AlSi-B₄C [SAR07].

La projection de particules métalliques sensibles à l'air atmosphérique fait également l'objet de nombreux travaux, notamment dans le cas de matériaux ferreux [VOL99] [HWA02] [ESP05] [SYE06]. La présence d'oxydes au sein du dépôt, formés par oxydation des particules métalliques projetées, peut influencer sur la qualité et les propriétés du revêtement composite, que ce soit positivement ou négativement suivant les auteurs [SYE06] (cf. § 2.2.3.1). Ces études ont pour but premier de comprendre les mécanismes d'oxydation afin de maîtriser la proportion d'oxydes au sein de la matrice et ainsi la qualité du dépôt.

1.2.2. Elaboration par projection plasma

Les divers procédés de projection thermique sont utilisés pour l'élaboration de dépôts composites et plus particulièrement, la technique de projection plasma. Plusieurs méthodes d'élaboration de revêtements composites par projection plasma sont possibles : projection d'un mélange de poudres ou projection de poudres composites (§ 1.2.2.1), projection plasma réactive (§ 1.2.2.2) et co-projection plasma (§ 1.2.2.3).

1.2.2.1. Dépôts composites par projection d'un mélange de poudres ou projection de poudres composites

Les dépôts composites projetés plasma peuvent être obtenus en projetant un mélange de poudres [GUI01] [ANA03] [KAN06] ou des poudres composites préalablement fabriquées [FAU97] [HOS02] [DON04] [SAR07].

Dans sa thèse de doctorat, A.A. Syed [SYE04] met à la disposition du lecteur un grand nombre de procédés de fabrication des poudres composites destinées à la projection thermique, qui ne seront donc pas détaillés ici.

1.2.2.2. Dépôts composites in situ

La projection plasma réactive est également l'un des procédés utilisé pour la fabrication de revêtements composites [STA01] [YAM07] [YAM06] [MAR06]. Cette technique permet l'élaboration de dépôts composites in situ, c'est-à-dire constitués de phases formées au cours de la projection (carbures, nitrures, oxydes, borures, ...) dispersées au sein d'une matrice métallique ou intermétallique [TSU06]. En projection plasma réactive, le matériau projeté réagit au cours de la projection avec l'atmosphère environnante et/ou les gaz constituant le plasma [FAU00]. Les mécanismes mis en jeu lors de ce mode de projection seront abordés ultérieurement (cf. réactivité chimique en projection plasma, § 1.3.5).

1.2.2.3. Dépôts composites co-projetés plasma

Les dépôts composites peuvent aussi être élaborés par co-projection plasma [LI97] [SYE04] [HARI04] [AGE06]. Ce mode de projection consiste en l'injection simultanée de deux poudres dans le plasma via deux injecteurs séparés. Cette technique permet ainsi d'éviter la ségrégation des particules dans le plasma, dans le cas de projection d'un mélange de poudres, due à la nature différente des matériaux (densité, granulométrie, forme, propriétés thermophysiques, ...) [ANA03]. Des études ont montré que le mode d'injection des poudres a une influence sur la microstructure des dépôts [SYE04]. Les paramètres d'injection (cf. § 1.3.3.2 pour plus de détails sur l'injection des particules) sont donc à maîtriser lors de la réalisation d'un dépôt pour une application donnée.

1.3. Projection thermique

C'est en observant le dépôt provoqué par l'impact d'une balle de plomb contre un mur en ciment que M.U. Schoop, ingénieur suisse, eut l'idée en 1909 de projeter du plomb fondu avec un vaporisateur [SCH10], puis du plomb sous forme de poudre à travers une flamme. La projection thermique était née et a rapidement été mise en application. Les premières applications industrielles ont débuté en 1914, d'abord dans le domaine militaire (projection d'étain sur la face arrière d'obus), puis dans ceux de l'anticorrosion (dépôts d'aluminium) et de la décoration (dépôt de bronze) [PRO99]. Depuis, de nombreux développements de la

projection thermique ont été entrepris afin d'élargir le champ d'application de cette technique [BARR04] [BEA03]. De nouveaux procédés de projection thermique (projection plasma, projection à la flamme rapide – HVOF, projection froide ou « cold spray ») associés à de nouveaux dépôts (alliages métalliques, céramiques, composites, ...) sont apparus pour améliorer les propriétés des pièces revêtues [FAU01].

Aujourd'hui, de nombreux secteurs industriels sont concernés par la projection thermique, tels que l'automobile avec le revêtement des cylindres de blocs moteurs [BAR06] ; l'aéronautique avec la réalisation de barrières thermiques [KAS06] ; les biotechnologies avec l'élaboration de prothèses de hanche [LEV06].

La projection thermique regroupe un ensemble des procédés pour lesquels un matériau d'apport (métallique ou non) est introduit dans une source de chaleur [FAU01]. Il est ensuite accéléré par l'intermédiaire d'un gaz injecté simultanément jusqu'à ce qu'il vienne impacter la surface à revêtir dans un état fondu ou semi-fondu. Le dépôt se construit ainsi par empilement de lamelles. Le matériau à projeter peut se présenter sous des formes diverses (Figure I. 1) [PRO99]. La source de chaleur peut être une flamme ou un plasma produit par un arc électrique en courant continu ou par une décharge radiofréquence (RF) [SYE04].

Dans cette étude, seules des poudres sont utilisées et la torche plasma utilisée est à arc soufflé.

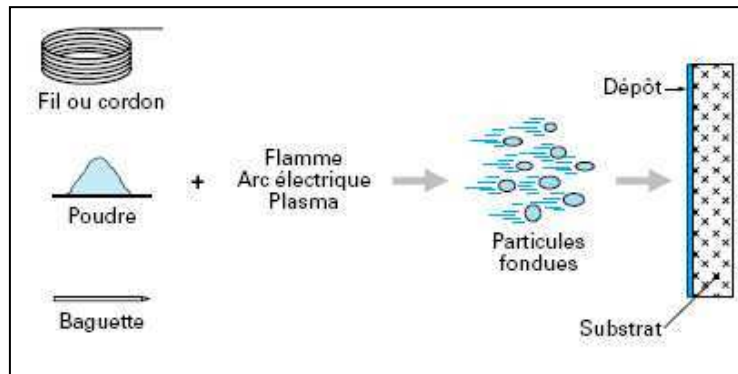


Figure I. 1 : Principe de la projection thermique d'après [PRO99]

Les propriétés du dépôt, notamment les propriétés tribologiques, dépendent de sa microstructure, elle-même fortement dépendante des nombreuses conditions de projection. Ces paramètres expérimentaux sont relatifs principalement à la nature du matériau d'apport et à son injection, à la source de chaleur, à l'atmosphère environnante et au substrat (Figure I. 2). En faisant varier certaines de ces conditions expérimentales, divers types de microstructures, présentant des comportements tribologiques différents, peuvent être réalisés.

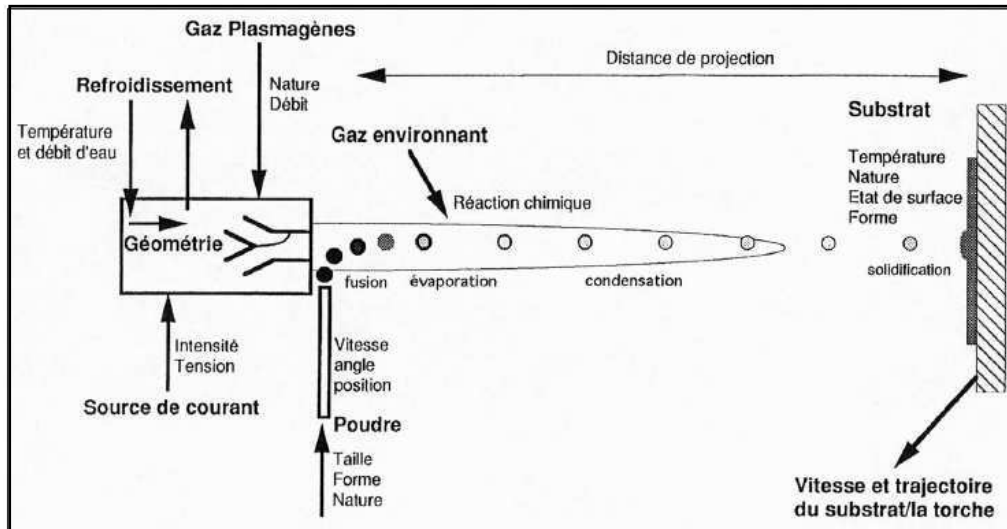


Figure I. 2 : Représentation schématique des paramètres expérimentaux de la projection thermique : exemple de la projection plasma [BEA03]

1.3.1. Principe de la projection plasma

Le principe de la projection par plasma d'arc soufflé consiste en l'utilisation d'une torche plasma comme source de chaleur pour fondre et accélérer une poudre du matériau qui doit revêtir le substrat préalablement préparé. Cette poudre est véhiculée jusqu'au plasma à l'aide d'un gaz porteur. Un arc électrique de forte intensité (plusieurs centaines d'ampères), généré entre les deux électrodes de la torche refroidies par une circulation d'eau, permet d'ioniser partiellement un mélange gazeux à base d'argon, d'hydrogène, d'hélium et/ou d'azote [HER88]. Le milieu ainsi créé est électriquement neutre et constitué d'un mélange de molécules, ions, atomes et électrons appelé plasma thermique (Figure I. 3).

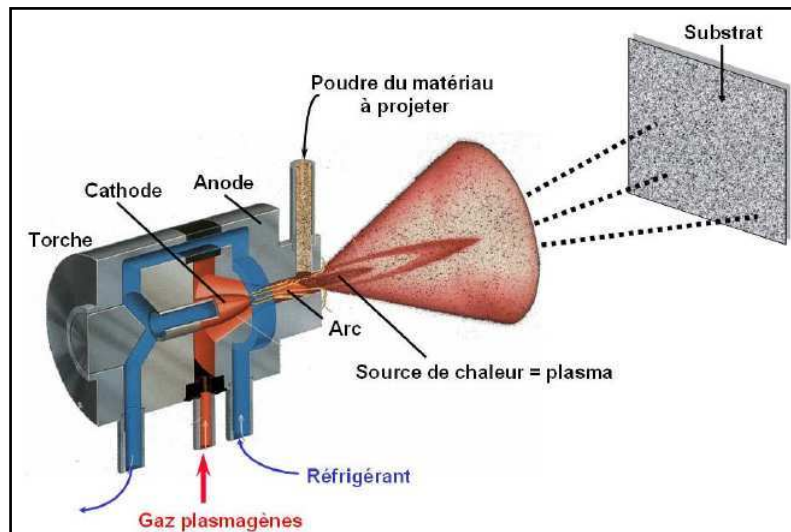


Figure I. 3 : Représentation schématique de la projection plasma

Parmi toutes les sources de chaleur utilisées dans les divers types de projection thermique, ce plasma, dit "thermique", permet de fondre la plus grande variété de matériaux (polymères, métaux, céramiques) [FAU04].

1.3.2. Modes de projection plasma

L'utilisation d'une enceinte fermée équipée de systèmes de régulation permet d'effectuer la projection dans une atmosphère dont la nature et la pression sont connues. Différents modes de projection ont ainsi été développés :

- la projection sous air à la pression atmosphérique ou mode APS (« Atmospheric Plasma Spraying »), procédé le plus simple et le plus couramment utilisé en industrie pour les matériaux peu sensibles à l'oxydation ;
- la projection sous gaz neutre (argon) à la pression atmosphérique ou mode IPS (« Inert Plasma Spraying ») ;
- la projection sous faible pression de gaz neutre ou mode LPPS (« Low Pressure Plasma Spraying »), aussi appelée mode VPS (« Vacuum Plasma Spraying ») ;
- la projection sous gaz réactif ou mode RPS (« Reactive Plasma Spraying ») ;
- la projection à une pression supérieure à la pression atmosphérique ou mode HPPS (« High Pressure Plasma Spraying »).

Dans la suite de ce mémoire, seuls les modes de projection plasma mis en œuvre dans cette étude sont développés, à savoir les modes APS, RPS sous azote (§ 1.3.2.1) et HPPS (§ 1.3.2.2). Ces deux derniers modes ont été notamment employés simultanément. L'association de ces deux modes forme le mode HPRPS (« High Pressure Reactive Plasma Spraying »).

1.3.2.1. Projection plasma sous atmosphère réactive (modes APS et RPS)

Un des intérêts de la projection plasma réside dans la possibilité de réactions chimiques (oxydation, nitruration, ...) entre les particules et l'atmosphère environnante (air, azote, ...), au cours du procédé. Cette réactivité chimique peut significativement influencer la composition, la microstructure, les propriétés et donc les performances du dépôt projeté.

Au cours de la projection sous air atmosphérique (mode APS) d'un matériau métallique sensible à l'oxydation, des phénomènes d'oxydation peuvent être observés. Des auteurs ont montré que l'oxydation de particules projetées pouvait altérer certaines propriétés du dépôt plasma, telles que la résistance à la corrosion, la ductilité, ... [SYE06] [DESH06]. Dans d'autres cas, les oxydes présents au sein des dépôts peuvent améliorer les propriétés tribologiques, la résistance à la rupture en compression, la mouillabilité et l'adhésion des dépôts métalliques [HWA02] [SYE06] [DESH06].

La projection plasma réactive sous azote est un procédé qui permet la formation de fines phases nitrurées, dispersées uniformément au sein du dépôt. Des études récentes en projection plasma réactive ont été centrées sur la fabrication de dépôts contenant des phases céramiques TiN [DEN03] [MAR06], AlN [YAM07] [TSU06], Fe₄N [YAM06], CrN [STA01], du fait de leurs propriétés remarquables telles qu'une bonne résistance à l'usure, une haute dureté, des propriétés mécaniques excellentes, La majorité des études en projection plasma réactive sous azote est consacrée au titane et alliages de titane pour des applications aéronautiques (cf. § 1.2.1).

La projection plasma réactive, que ce soit sous air ou sous azote, offre ainsi de nombreuses possibilités d'applications industrielles, du fait de la grande variété de matériaux qui peut être employée. Néanmoins, il convient de bien comprendre les mécanismes de réactivité chimique (cf. § 1.3.5) intervenant lors de la projection plasma de façon à maîtriser les propriétés du dépôt projeté plasma.

1.3.2.2. Projection plasma en surpression (mode HPPS)

Des études ont montré que la projection plasma en surpression permettait d'augmenter le rendement de projection du dépôt et la dureté de dépôts obtenus à partir de matériaux à hauts points de fusion [SOD96] [VAL96] [SOD98] [STA01] [TUL02] [BEA04]. L'expansion du plasma est beaucoup plus faible qu'à pression atmosphérique (Figure I. 4). La puissance du plasma est alors confinée et le chauffage de la poudre est meilleur. Par conséquent, le rendement de projection est accru du fait d'une meilleure fusion des particules. De plus, la vitesse des particules en vol est plus faible, entraînant un temps de séjour des particules dans le plasma plus élevé. Ainsi, il est possible de favoriser les réactions chimiques qui peuvent avoir lieu en cours de projection dans le cas du mode RPS (cf. § 1.3.2.1). La combinaison du mode RPS avec le mode HPPS a donné lieu à des études [JAG92] [SUZ99] [LUG00] [VAL00] [GUIP02] [ING05] qui ont mis en évidence des performances accrues pour les dépôts réalisés par projection plasma réactive en surpression (mode HPRPS).

Néanmoins, une attention toute particulière doit être portée quant au choix des paramètres de projection en surpression, pour éviter l'endommagement des électrodes de la torche par un chauffage excessif [SOD98]. En effet, la longueur du dard plasma diminue quand la pression de l'enceinte augmente [SOD96] et l'effet de confinement du plasma au niveau de la tuyère peut être responsable de la détérioration des électrodes [BEA03]. Cette partie sera abordée dans la suite du mémoire (chapitre III, § 3.1).

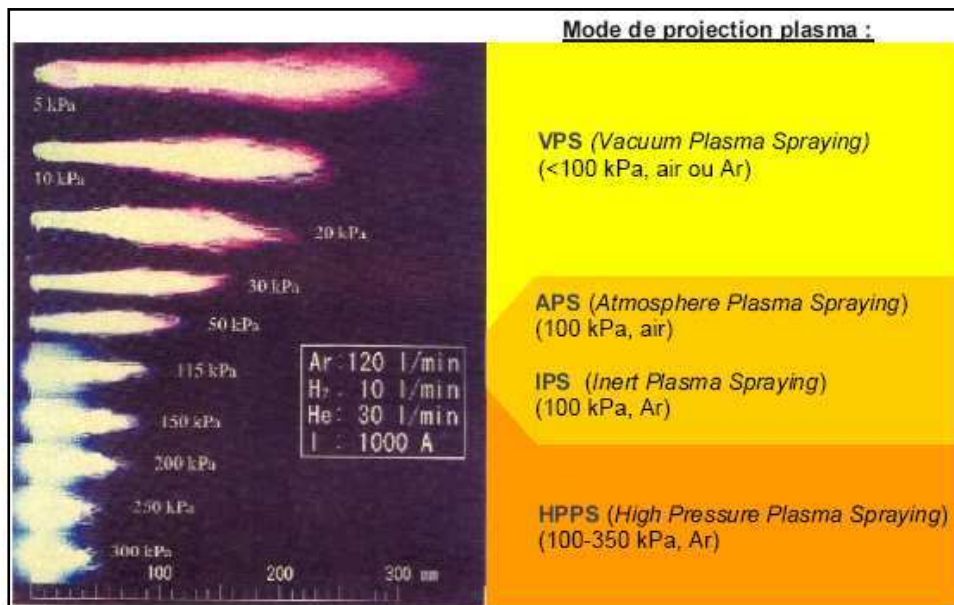


Figure I. 4 : Evolution du plasma en fonction de la pression dans l'enceinte de projection [SOD96]

1.3.3. Traitement des particules dans le plasma

1.3.3.1. Le plasma

Le plasma est créé par un arc électrique éclatant entre la pointe d'une cathode conique en tungstène thorié et la paroi d'une anode concentrique (tuyère) en cuivre, entre lesquelles circule un écoulement gazeux. L'arc est en général amorcé par une décharge haute fréquence. Les gaz plasmagènes utilisés sont, en général, des mélanges binaires ou ternaires constitués d'un gaz primaire de densité élevée (Ar, N₂) et d'autres gaz de conductivité thermique et

enthalpie plus élevées (H_2 , He). Le plasma est formé dans la chambre d'arc et se développe hors de la tuyère à des températures comprises entre 8000 K et 15 000 K [SYE04].

En sortie de tuyère, le plasma, chaud et peu dense, dont la vitesse peut atteindre 1000 à 2000 $m.s^{-1}$, entre en contact avec le gaz environnant froid et au repos, dont la densité est environ 50 fois plus élevée. La différence de vitesse et de densité de ces deux gaz est à l'origine de tourbillons d'instabilité en périphérie du plasma (anneaux de vortex). L'écoulement du plasma passe d'un régime laminaire à un régime turbulent [HARI02] [LEG03]. La coalescence de ces anneaux en aval du plasma, favorise la création de vortex plus grands dans lesquels s'engouffre et pénètre le gaz ambiant froid (air, azote, ...) sous forme de bulles dans le plasma (Figure I. 5). Le processus d'entraînement et de mélange du gaz ambiant dépend des caractéristiques du plasma et en particulier, de son débit massique, de sa vitesse et de sa température [LEG03]. La différence de vitesse et de densité ainsi que de viscosité entre les bulles de gaz froid et les gaz chauds du plasma empêchent leur mélange. De ce fait, l'écoulement du plasma s'effectue autour des bulles de gaz tant que celles-ci ne sont pas chauffées. La diffusion et le transport des poches de gaz froid vers le cœur du plasma sont assurés par leur chauffage graduel par le plasma. Le plasma devient alors fortement turbulent [SYE04].

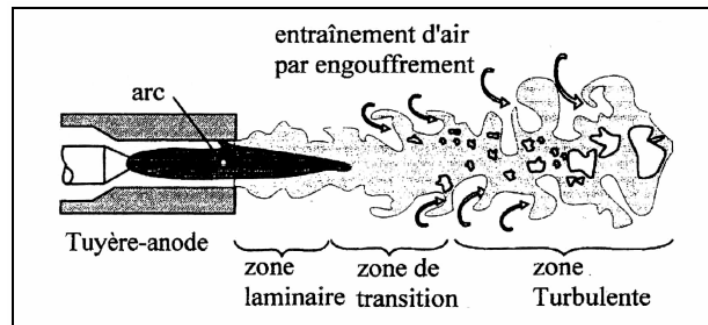


Figure I. 5 : Représentation schématique du phénomène d'entraînement du gaz ambiant (cas de l'air) dans l'écoulement plasma [BEA03]

Le matériau d'apport sous forme de poudre est injecté, via un gaz porteur, dans ce plasma à haute énergie. Le traitement des particules dans le plasma est régi par ses caractéristiques et par les trajectoires et le traitement thermique des particules. Ces derniers sont déterminés par les paramètres d'injection (§ 1.3.3.2).

1.3.3.2. Injection et co-injection des particules dans le plasma

Lors de la projection plasma, le matériau projeté sous forme de poudre est injecté localement dans le plasma par un ou plusieurs injecteurs métalliques, le transport des particules étant assuré par un gaz porteur (usuellement de l'argon). Les injecteurs sont, le plus couramment, perpendiculaires à l'axe de la torche [ABU06] [FAU00]. Leurs diamètres internes varient entre 1,2 mm et 2 mm [FAU04] afin de limiter la dispersion du jet de poudre. La position de la sortie d'injecteur par rapport à la sortie de tuyère et à l'axe de la torche est un paramètre majeur car elle va définir (avec le débit de gaz porteur) la trajectoire du jet de poudre et donc le traitement thermique des particules par le plasma. Les différentes trajectoires des particules sont essentiellement dues à leur distribution granulométrique et à leurs masses spécifiques (la quantité de mouvement donnée à chaque particule est différente) ainsi qu'aux collisions avec la paroi de l'injecteur et entre elles [FAU00] [LEG03]. Cela induit des variations importantes en quantité de mouvement des particules dans le plasma, entraînant des trajectoires divergentes en sortie d'injecteur et donc un traitement thermique également différent. Cette

divergence est d'autant plus marquée pour les particules fines, de taille inférieure à 20 microns [FAU00], et légères (alumine par exemple) [LEG03].

Les plasmas étant des fluides très visqueux, le débit du gaz porteur doit être ajusté de façon à adapter la quantité de mouvement des particules en sortie de l'injecteur et ainsi assurer leur pénétration dans le plasma. Ce débit dépend des caractéristiques de la poudre (masse volumique, répartition granulométrique, morphologie des particules), de celles de l'injecteur (diamètre, position, angle avec l'axe de la torche) et de la puissance dissipée du plasma. Afin d'obtenir un rendement de projection maximal, il est nécessaire que la majorité des particules injectées voyage le long de la zone la plus chaude du plasma afin d'être complètement fondue. Le débit de gaz porteur doit être ainsi suffisant pour entraîner les particules au cœur du plasma sans toutefois les faire traverser le dard trop rapidement. Plus les particules injectées sont petites, plus elles doivent être injectées avec une vitesse élevée.

L'injection d'une poudre constituée de deux matériaux différents (densité, granulométrie, morphologie, ...) peut donner lieu à une ségrégation des particules dans le plasma, induisant des hétérogénéités de composition dans le dépôt [ANA03]. Ce problème peut être résolu par l'utilisation de deux injecteurs séparés (co-injection). Suivant la position des injecteurs et de la nature du matériau projeté, les particules présenteront différentes trajectoires [SYE04], d'où la nécessité de maîtriser les paramètres d'injection afin d'obtenir la microstructure de dépôt voulue.

1.3.3.3. Interaction plasma-particules

Le transfert thermique et le transfert de quantité de mouvement entre le plasma et les particules injectées dépendent de leur temps de séjour dans le plasma (lié à leur vitesse) et de la nature des gaz plasmagènes employés. La qualité d'un dépôt projeté plasma est régie essentiellement par l'état de fusion et la vitesse des particules au moment de leur impact sur le substrat. Les transferts de chaleur et de quantité de mouvement du plasma vers les particules doivent donc être suffisants pour assurer leur fusion et leur accélération.

Le transfert d'énergie cinétique (ou transfert de quantité de mouvement) conditionne la trajectoire des particules et assure leur accélération vers le substrat. Il est nécessaire que les particules injectées aient une quantité de mouvement de l'ordre de celle du plasma afin de pouvoir pénétrer au cœur du plasma [FAU04].

Le transfert d'énergie thermique permet le chauffage de la poudre injectée au sein du plasma. L'état de fusion des particules est fonction du temps de séjour des particules dans le plasma, des températures rencontrées ainsi que de la conductivité thermique moyenne du plasma. Ces valeurs dépendent elles-mêmes de la nature des gaz plasmagènes et de l'enthalpie fournie au plasma [SYE04].

Le lecteur pourra se référer aux thèses de doctorat d'E. Legros [LEG03] et d'A.A. Syed [SYE04] pour plus de détails sur les interactions plasma-particules.

1.3.4. Construction d'un dépôt projeté plasma

Un dépôt plasma est constitué par l'empilement de lamelles issues de l'étalement et de la solidification rapide des particules de poudre fondues et accélérées par le plasma. L'étalement des particules sur le substrat et sur les lamelles précédentes est l'une des étapes les plus importantes de la projection plasma. La morphologie de la lamelle (couramment appelée « splat » en anglais) est déterminante pour la qualité (adhérence et autres propriétés) du dépôt. La manière dont les gouttelettes s'étalent et se solidifient influe notamment sur la porosité du dépôt et sur la rugosité finale du dépôt. Les lamelles ont des épaisseurs comprises entre 1 et quelques microns et des diamètres variant entre 50 et 100 μm . La structure des dépôts dépend

donc des paramètres des particules à l'impact (vitesse, température, taille) mais également des paramètres liés au substrat (nature, rugosité, température de préchauffage, chimie de surface). Cet empilement confère aux dépôts une structure lamellaire particulière anisotrope et hétérogène de lamelles individuelles.

Ce mode de construction génère des défauts : pores, fissurations interlamellaires (macrofissuration), fissures intralamellaires (microfissuration), zones de contact plus ou moins parfaites aux interfaces lamelle-lamelle et lamelle-substrat, rugosité de surface, dont la présence peut être préjudiciables aux propriétés d'usage. Lors de la projection en atmosphère réactive, des phases (oxydes, nitrures,...), créées in situ au cours de la projection, peuvent également être présentes au sein du dépôt (cf. § 1.3.5). Cette microstructure lamellaire est représentée schématiquement en Figure I. 6.

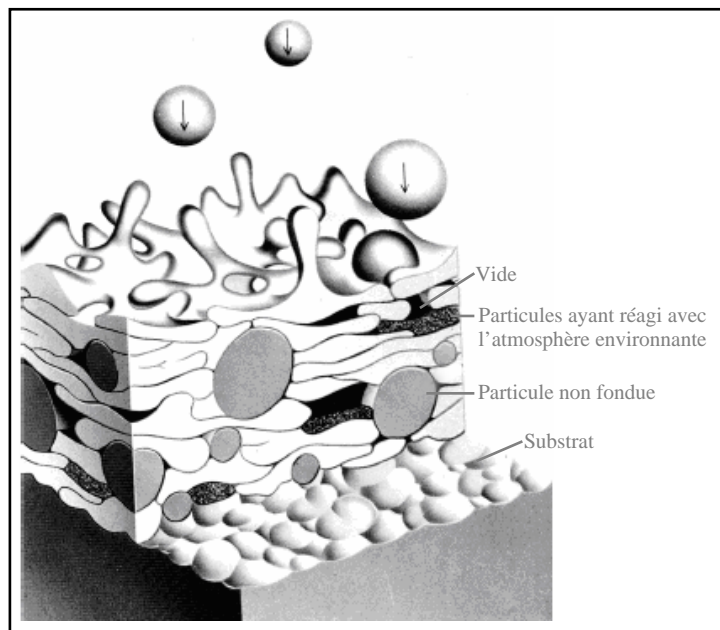


Figure I. 6 : Représentation schématique de l'empilement des lamelles lors de la projection plasma d'après [HER88]

1.3.5. Réactivité chimique en projection plasma

Les particules injectées dans le plasma peuvent réagir avec les espèces réactives présentes (radicaux libres, ions, ...), suite au chauffage, à la dissociation et à l'ionisation des gaz plasmagènes. De plus, l'atmosphère environnante introduite autour du plasma peut être à l'origine de réactions chimiques avec les particules [FAU00]. Les dépôts projetés plasma de cette étude ayant été réalisés par APS et RPS sous azote, les mécanismes de réactivité chimique intervenant dans ces deux modes de projection sont uniquement développés dans les paragraphes suivants (§ 1.3.5.1 et 1.3.5.2).

1.3.5.1. Oxydation

La projection plasma sous air atmosphérique (APS) de poudres métalliques s'accompagne généralement de phénomènes d'oxydation. Les dépôts obtenus présentent des oxydes au sein de la matrice métallique. Différents auteurs ont montré que l'oxydation pouvait intervenir à différents stades du procédé [SOB98] [SYE04] [DESH06] :

- lors du vol des particules dans le plasma ;

- lors de la construction du dépôt : pendant la formation des lamelles sur le substrat et lors du refroidissement du dépôt, entre chaque passe de projection (passage de la torche plasma).

Oxydation des particules en vol

Comme cela a été abordé précédemment (§ 1.3.3.1), un phénomène d'entraînement de l'atmosphère ambiante a lieu dans le plasma. En APS, l'air atmosphérique est pompé par le plasma en sortie de tuyère et diffuse jusqu'à son cœur.

Les particules injectées dans le plasma sont à l'état fondu ou proche de cet état. Des interactions gaz-liquide entre ces particules et l'oxygène de l'air pompé associé aux hautes températures rencontrées dans le plasma peuvent ainsi survenir. Une couche d'oxyde est alors formée à la surface de la particule à l'état fondu du fait de réactions chimiques entre la surface de la gouttelette et l'oxygène et par diffusion de l'oxygène au sein de la particule [DESH06]. Néanmoins, les différentes études citées précédemment sur la réactivité en projection plasma ont montré que la diffusion ne pouvait pas être seule responsable de l'oxydation des particules en vol. En effet, des taux d'oxydation bien plus élevés que ceux attendus pour un phénomène de diffusion ont été observés. Il a été alors proposé que dans le cœur du plasma, le ratio des viscosités cinématiques du plasma et de la particule, ainsi que le nombre de Reynolds des particules peuvent atteindre respectivement des valeurs supérieures à 50 et à 20. Sous ces conditions, la vitesse de la surface de la particule est supérieure à la vitesse moyenne de la particule, ce qui induit des circulations internes dans la gouttelette nommées mouvements convectifs [SYE06]. La couche d'oxyde formée à la surface de la particule liquide et l'oxygène absorbé à la surface sont alors entraînés vers le cœur de la particule par convection. Le renouvellement permanent de la surface de métal liquide, du fait de l'entraînement d'oxydes au sein de la gouttelette, augmente la réactivité des particules. Ce phénomène de convection est le mécanisme dominant lorsque la particule est dans le cœur du plasma. Quand la particule entre dans le panache du plasma, en aval du cœur, la vitesse du plasma commence à décroître progressivement du fait de son expansion, engendrant une diminution graduelle du mouvement convectif au sein de la particule. L'oxydation est alors régie par le phénomène classique de diffusion [DEN03] [SYE06]. En outre, la température de la particule décroît également en s'éloignant du cœur du plasma. Une couche d'oxyde se forme alors à la surface de la particule et les oxydes entraînés au sein de la particule par convection commencent à se solidifier [DESH06]. Les observations en coupe de particules collectées en vol permettent de mettre en évidence la présence de nodules d'oxydes à l'intérieur de celles-ci, comme le montre la Figure I. 7.

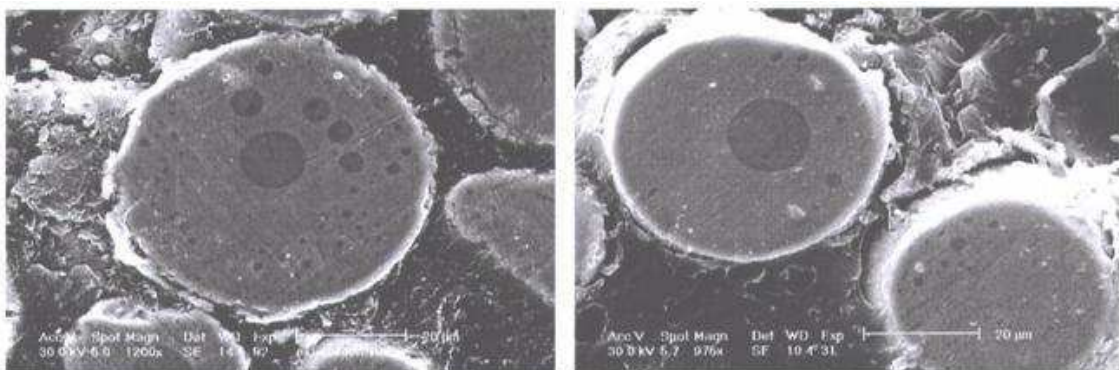


Figure I. 7 : Inclusions d'oxyde dans des particules de fer (mode APS, Ar-H₂)[LEG03]

Oxydation du dépôt en cours de formation

Durant l'étalement de la lamelle, sa surface supérieure est exposée aux gaz chauds du plasma et cela peut entraîner son oxydation. Le temps de solidification d'une lamelle (de l'ordre de

quelques microsecondes) est supérieur à celui nécessaire à son étalement (de l'ordre de la microseconde). Dans ce cas, la réaction d'oxydation de la lamelle est essentiellement de type gaz-solide et survient avant l'arrivée d'une nouvelle lamelle [SYE04]. Après étalement des lamelles, le dépôt continue de s'oxyder jusqu'au passage suivant de la torche plasma. Cette oxydation dépend de la température à laquelle le dépôt est gardé, une haute température permettant l'oxydation par diffusion. Le taux d'oxydation lors de l'étalement d'une lamelle reste négligeable par rapport à celui après impact d'une lamelle sur le substrat ou une autre lamelle. En effet, chaque lamelle n'est soumise à l'air ambiant que pendant quelques microsecondes (10-20 μ s) avant d'être recouverte par une autre lamelle alors que le temps entre deux passes de projection consécutives est nettement plus élevé [ESP05]. Il peut s'écouler de quelques secondes à plusieurs heures. Ce temps dépend du débit de poudre, de la vitesse de déplacement de la torche, de la taille et géométrie du substrat et du rendement du procédé.

1.3.5.2. Nitruration

Le mécanisme de nitruration lors de la projection plasma réactive sous azote est identique à celui décrit pour l'oxydation (cf. 1.3.5.1). Lors du vol des particules dans le plasma, un phénomène de convection régit la nitruration des particules dans le cœur du plasma alors que dans son panache, il s'agit d'un phénomène de diffusion. Au cours de la croissance du dépôt, la nitruration peut être observée dans le cas de diffusion à haute température si la température du dépôt est maintenue à une température suffisamment élevée.

Ces mécanismes ont été mis en évidence lors de la projection de particules d'alliages de titane sous une atmosphère d'azote [DEN03] [LUG00] [MAR06].

2. Tribologie des revêtements composites projetés plasma

2.1. Éléments de tribologie

Le mot tribologie, construit à partir des racines grecques *tribein* (frotter) et *logos* (parole, étude ou science), a été proposé en 1968 par G. Salomon pour désigner la science qui étudie l'ensemble des phénomènes qui ont lieu lorsque deux corps en contact sont animés de mouvements relatifs. La tribologie est ainsi une branche de la mécanique qui concerne le frottement, l'usure et la lubrification des surfaces de contact entre deux solides. Frottement et usure se produisent à la surface entre deux solides en contact. La lubrification permet de séparer les surfaces en contact par un film lubrifiant et par conséquent de limiter l'usure. Il s'agit donc d'une science pluridisciplinaire s'appuyant à la fois sur les bases fondamentales de la mécanique et sur les acquis récents de la science des matériaux, en passant par la physico-chimie des surfaces. De tout temps, l'homme a cherché à réduire le frottement et éviter l'usure [FRE01]. De nos jours, la tribologie est présente dans les applications industrielles les plus évoluées (adhérence du contact roue/rail [DES02]) comme dans la vie de tous les jours (écriture avec une craie sur un tableau, ...).

La tribologie s'est tout d'abord intéressée principalement au volume des matériaux en contact par la détermination des lois de comportement de frottement et d'usure (approche mécanique). Puis, la tribologie des surfaces a fait son apparition associée à la physico-chimie des surfaces (approche matériaux) pour enfin arriver à la tribologie des interfaces (approche complémentaire mécanique/matériaux) [GOU04]. Cette dernière notion a permis une meilleure compréhension des mécanismes de frottement et d'usure.

La lubrification ne sera pas abordée dans ce travail. Seuls les problèmes liés au frottement et à l'usure en régime non lubrifié seront traités et plus particulièrement dans le cas de frottement en glissement sec.

2.1.1. Système tribologique

La tribologie des interfaces concerne le milieu interfacial entre les deux corps en contact. On définit ainsi un contact tribologique ou tribosystème comme étant composé de trois éléments principaux (Figure I. 8) : deux solides A et B en contact (premiers corps) et le milieu interfacial I désigné sous le terme de troisième corps. Ce troisième corps sépare partiellement ou totalement les deux matériaux en contact et possède des propriétés différentes de celles des premiers corps. L'origine de ce milieu interfacial peut être externe (lubrifiant solide ou liquide) ou interne par formation in situ (détachement de particules des premiers corps). Ce tribosystème se trouve dans un environnement E qui constitue l'ambiance de fonctionnement du contact. Des interactions entre cet environnement et le contact peuvent ainsi avoir lieu en fonction de sa composition, sa température, sa pollution éventuelle, ... [GOU04].

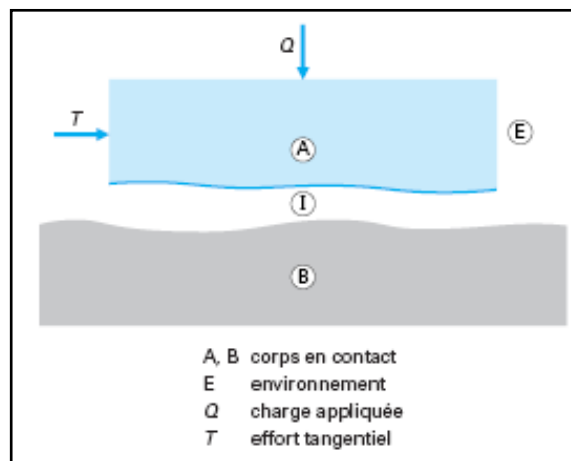


Figure I. 8 : Représentation schématique d'un tribosystème d'après [CAR01]

2.1.2. Concept du troisième corps

Avec l'approche de la tribologie des interfaces, M. Godet [GOD84] [GOD90] et Y. Berthier [BER90] proposent le concept phénoménologique du troisième corps, élaboré suite à des observations expérimentales. À partir des théories bien établies sur la lubrification, l'introduction de cette notion de troisième corps contribue à la compréhension des phénomènes liés à la lubrification solide. Ce concept est fondé sur une approche globale du processus d'usure, avec la prise en compte de l'enchaînement décrivant la vie du troisième corps dans le contact depuis la formation et le détachement des particules issues des premiers corps jusqu'à leur élimination définitive du contact.

Cette théorie s'appuie sur les notions de triplet tribologique (cf. § 2.1.2.1), de mécanismes d'« accommodation » des vitesses (cf. § 2.1.2.2) et de circuit tribologique (cf. § 2.1.2.3).

2.1.2.1. Le triplet tribologique

Un contact est constitué par trois éléments qu'Y. Berthier [BER90] désigne par le terme de triplet tribologique :

- le mécanisme ou l'élément de machine dans lequel se situe le contact, qui régit les conditions de travail des contacts en leur transmettant les charges statiques ou dynamiques et en leur imposant la cinématique et l'ambiance contenant le mécanisme ;
- les premiers corps constituant les massifs des éléments du mécanisme qui bordent le contact ;
- l'interface ou troisième corps, qui sépare les premiers corps et réduit leur interaction. Il transmet la charge entre les premiers corps, tout en accommodant la majeure partie de leur différence de vitesse.

Dans les essais de laboratoire, les tribomètres constituent les mécanismes mécaniques qui sont généralement différents des mécanismes réels du contact étudié.

2.1.2.2. L'accommodation de vitesse

Le modèle proposé par Y. Berthier [BER90] considère que l'étude du frottement et de l'usure passe par l'identification des mécanismes d'accommodation de vitesse activés dans le contact ou aux interfaces. Il émet l'hypothèse de l'existence de plusieurs sites (S_i) où peut s'effectuer l'accommodation de vitesse (Figure I. 9). Ces sites sont au nombre de cinq : les deux premiers corps (sites S_1 et S_5), le troisième corps (site S_3) et les interfaces ou écrans entre les premiers corps et le troisième corps constitués de couches de pollution, de molécules adsorbées, ... (sites S_2 et S_4). Chaque site est susceptible d'accommoder les vitesses selon quatre modes différents (M_j) : M_1 correspond à l'accommodation de vitesse par déformation élastique, M_2 par fissuration ou rupture normale, M_3 par cisaillement longitudinal et M_4 par roulement (Figure I. 9).

Les différentes combinaisons $S_i M_j$ constituent ainsi les vingt mécanismes d'accommodation de vitesse qui peuvent exister dans un contact.

Dans la vie d'un contact soumis à un frottement sec, ces différents mécanismes d'accommodation de vitesse peuvent coexister ou se succéder avec une hiérarchie propre au tribosystème étudié. L'identification des mécanismes d'accommodation de vitesse mis en jeu au sein du contact permet de relier les variations du frottement aux phénomènes physiques dans le contact. Il s'agit donc d'un outil d'expertise des contacts fonctionnant avec un troisième corps solide.

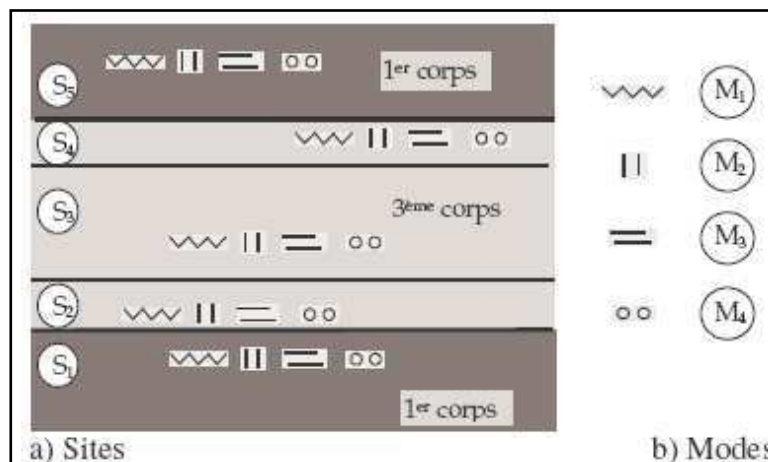


Figure I. 9 : Représentation schématisée des mécanismes d'accommodation de vitesse [BER90] [GOD90]

2.1.2.3. Le circuit tribologique

Au cours du frottement, les particules du troisième corps sont constamment en mouvement et sont soumis à des gradients de vitesse. Cette circulation de matière à l'intérieur et à l'extérieur du contact est définie sous le terme de circuit tribologique, concept proposé par Y. Berthier [BER90] [DES02] pour compléter celui des mécanismes d'accommodation des vitesses et comprendre la relation entre le troisième corps et l'usure dans un contact donné. Il s'agit d'une représentation en deux dimensions des débits de troisième corps dans un contact élémentaire (Figure I. 10).

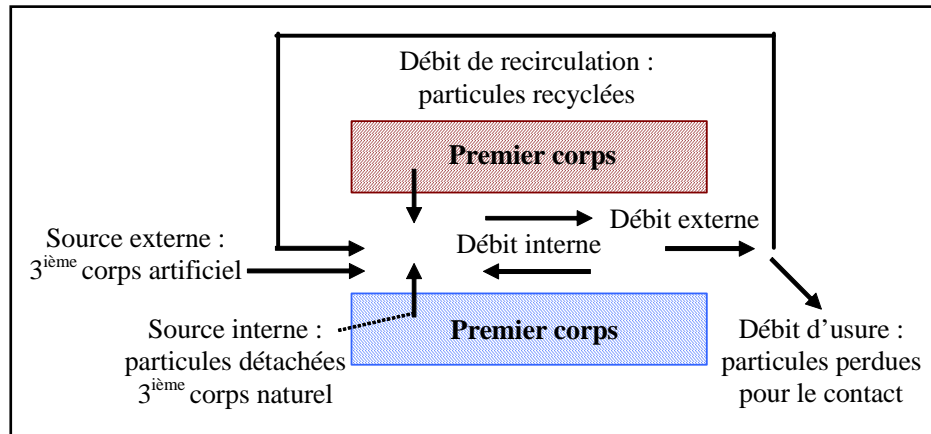


Figure I. 10 : Représentation schématique du circuit tribologique dans le cas d'un contact entre deux solides [BER90]

Suivant les mécanismes de dégradation de surface qui seront décrits dans le paragraphe suivant, des particules peuvent se détacher des premiers corps du fait de leur dégradation. Il s'agit d'une source interne qui conduit à la formation d'un troisième corps naturel dans le contact (débit source interne). L'introduction d'un troisième corps artificiel (lubrifiant solide ou liquide) correspond à une source externe (débit source externe). Ces particules de troisième corps peuvent rester piégées dans le contact ou bien être évacuées hors du contact. On parlera alors de débit interne et externe. Le débit interne représente la circulation du troisième corps dans le contact. Le débit externe est le débit de troisième corps qui s'échappe du contact. Il se divise en deux composantes : un débit de recirculation lorsque les particules sont réintroduites dans le contact et un débit d'usure lorsque les particules sont définitivement perdues pour le contact et ne participent plus à l'accommodation de vitesse.

Dans cette approche, l'usure n'est pas relative à la dégradation des premiers corps (ce qui correspondrait au débit interne de troisième corps), comme cela est généralement indiqué dans la bibliographie. Elle est ici représentée par la sortie des particules hors du contact, qui deviennent alors des particules (débris) d'usure. Tant que les particules restent dans le contact, elles peuvent avoir un rôle actif à jouer (support de charge, accommodation des vitesses,...).

2.1.3. Mécanismes de dégradation de surface

L'usure est un ensemble complexe de phénomènes, amenant une émission de débris avec perte de masse, de cotes, de forme, et s'accompagnant de transformations physiques et chimiques des surfaces.

Les mécanismes de dégradation des matériaux provoquant le détachement des particules des premiers corps (débit source interne) et conduisant à l'usure sont classés selon plusieurs familles dont les principales sont décrites ci-dessous [KAP01]. Ces phénomènes d'usure

peuvent, en théorie, se produire simultanément, certains étant prépondérants par rapport à d'autres en fonction du tribosystème étudié.

➤ *L'usure par adhésion*

Elle est associée à la formation de joints d'adhérence aux points de contact situés sur les aspérités des surfaces de deux corps frottants. La résistance de la jonction adhésive est fonction de la nature physico-chimique des matériaux en contact. Sous l'effet du cisaillement, un transfert de matière entre les deux corps se met en place (Figure I. 11). Dans le cas de liaisons d'adhésion peu résistantes, le transfert de matière est limité et l'usure reste douce. L'usure adhésive est donc à la fois d'origine mécanique et physico-chimique.

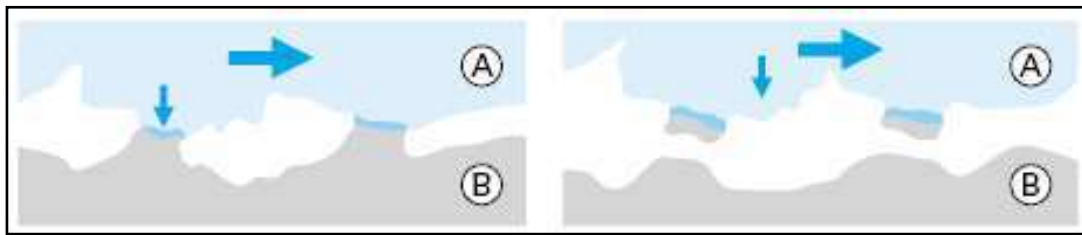


Figure I. 11 : Phénomènes élémentaires de l'usure adhésive d'après [KAP01]

➤ *L'usure par abrasion*

Le phénomène d'abrasion apparaît lorsqu'un corps dur déforme plastiquement, avec ou sans enlèvement de matière, un corps plus mou. Ce mécanisme d'usure qui fait intervenir dans les premiers instants uniquement les corps antagonistes (usure à deux corps), devient rapidement une usure à trois corps (Figure I. 12). En général, des sillons formés parallèlement à la direction de déplacement par les aspérités du corps le plus dur ou des empreintes (déformation plastique) sont bien visibles à l'issue de ce type d'usure.

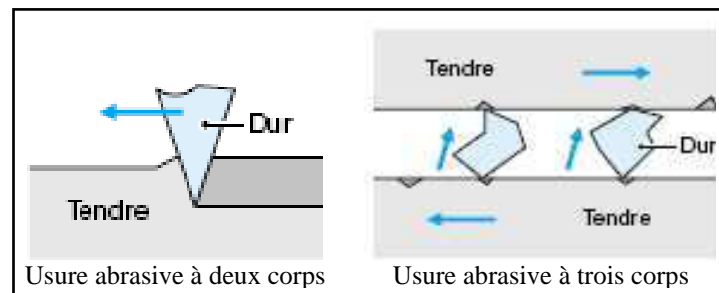


Figure I. 12 : Phénomènes élémentaires de l'usure abrasive d'après [KAP01]

➤ *L'usure par fissuration*

Les contraintes mécaniques générées par le frottement peuvent entraîner la création et la propagation de fissures.

Dans le cas des matériaux ductiles (tels que les matériaux métalliques), il est question d'usure par fatigue superficielle ou par délamination. La rupture par fissuration a lieu en sous-couche, parallèle à la surface de frottement, dans les zones où les contraintes de cisaillement sont maximales. À terme, des écailles dues à la propagation des fissures apparaissent dans les zones de frottement (Figure I. 13).

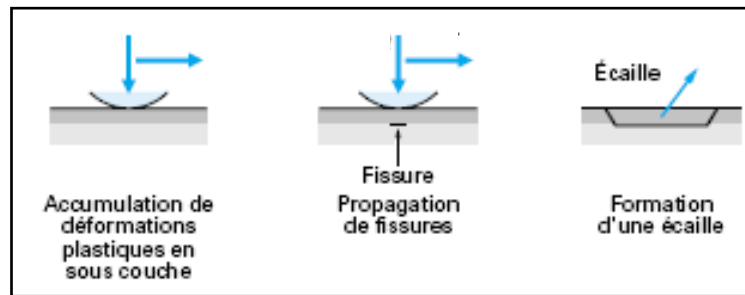


Figure I. 13 : Usure par fissuration (cas des matériaux ductiles) d'après [KAP01]

Pour les matériaux à comportement fragile (typiquement les céramiques), les fissures se créent dans les zones où les contraintes en tension sont les plus importantes. Elles sont associées à un dépassement local du seuil de rupture du matériau. Elles se situent à l'arrière du contact et se propagent perpendiculairement à la surface (Figure I. 14). Il s'agit d'une usure par fracturation.

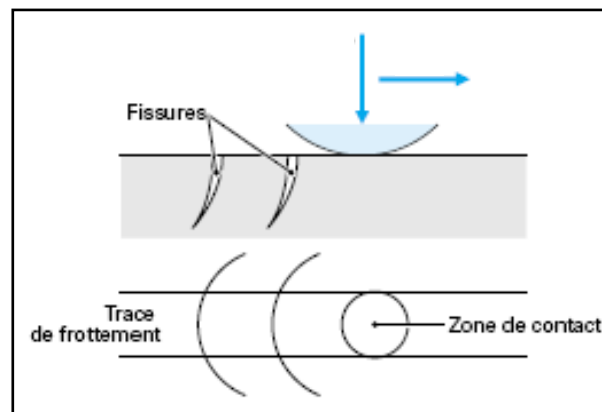


Figure I. 14 : Usure par fissuration (cas des matériaux fragiles) d'après [KAP01]

➤ L'usure tribochimique

Cette forme d'usure apparaît lorsque le frottement a lieu dans un environnement réactif pour les matériaux en présence (atmosphère, lubrifiant,...). Dans ce cas, l'usure est régie par la réactivité chimique des premiers ou troisième corps avec l'environnement. Cette réactivité peut être également créée ou activée par l'énergie dissipée en frottement dans l'interface. Il y a tout d'abord création de débris d'usure provenant des premiers corps, initiée par un des mécanismes décrits précédemment (adhésion, abrasion, fatigue). Ensuite, l'oxydation de ces débris peut conduire à la formation d'un film d'oxydes, de faible épaisseur, adhérent au substrat, qui joue un rôle protecteur contre l'usure adhésive. L'usure se manifeste lorsque les sollicitations de frottement au contact entraînent l'élimination des couches formées.

La cinétique de ce phénomène est donc gouvernée par la compétition entre la formation du film réactionnel et sa destruction par frottement. La réactivité du milieu peut être primordiale dans la lutte contre l'usure adhésive car elle doit être suffisamment élevée pour former rapidement un film protecteur mais ne doit pas être excessive pour ne pas consommer les corps en contact [KAP01].

2.2. Comportement tribologique des revêtements composites

2.2.1. Cas des composites à base d'alliage de titane

Les alliages de titane sont couramment employés dans des industries de pointe (aéronautique) pour leur faible densité, leur excellente résistance à la corrosion et leurs bonnes propriétés mécaniques. Cependant, leur dureté de surface, faible, rend leurs propriétés tribologiques médiocres, ce qui limite leur emploi dans des systèmes soumis à l'usure et au frottement. Ainsi, combiner cet alliage à une phase résistante à l'usure de type céramique trouve tout son intérêt afin de pouvoir améliorer ses propriétés tribologiques.

Ces dernières années, de tels revêtements composites ont été élaborés par projection plasma réactive (RPS). Les dépôts obtenus par projection d'une poudre de titane pur ou d'alliage de titane sous azote sont constitués de fines phases nitrurées dispersées au sein de la matrice métallique. Suivant les auteurs et les conditions de projection, ces phases nitrurées sont constitués de nitrures de titane TiN , Ti_2N et/ou de composition non stœchiométrique TiN_x .

La plupart des études sont consacrées à l'étude du procédé de projection plasma réactive et à la caractérisation des dépôts obtenus afin d'optimiser la qualité des dépôts. Notamment, le mécanisme de nitruration et les paramètres de projection pouvant l'affecter ont été étudiés. Il en est ressorti notamment que la nature du plasma [SUZ99] [GUIP02], la pression dans l'enceinte de projection [SUZ99] [LUG00] [GUIP02], la distance de projection [SUZ99] [GUIP02] et la granulométrie de la poudre [LUG00] [GUIP02] ont une influence sur le mécanisme de nitruration. La proportion de nitrures de titane peut ainsi augmenter et influencer sur la résistance à l'usure du dépôt réalisé par RPS. Cela est montré dans quelques études traitant tout particulièrement des propriétés tribologiques de ces dépôts. Les dépôts les plus nitrurés et les plus durs possèdent une résistance accrue à l'usure [LUG97] [LUG00] [ZHAO02]. Cependant, dans ces études, aucun mécanisme d'usure en relation avec la microstructure particulière de ces revêtements n'est proposé.

2.2.2. Cas des composites à base d'alliage de cuivre

Du fait de leurs conductivités électrique et thermique élevées, associées à une bonne résistance à la corrosion et un haut point de fusion, le cuivre et ses alliages sont très utilisés dans les industries électrique et électronique (matériaux d'électrodes, des contacts électriques, ...). Dans ces applications, une excellente résistance à l'usure et de bonnes propriétés mécaniques sont généralement nécessaires. Dans ce cas, l'addition d'une seconde phase non métallique (oxydes, carbures, borures) peut permettre d'améliorer significativement les propriétés mécaniques et tribologiques des matériaux à matrice à base cuivre.

Quelques études traitent de l'élaboration de revêtements composites à base de cuivre par projection plasma : Cu-borure [DAL99], Cu-W [KAN04], Cu- Al_2O_3 [KAN05], Cu-SiC [KAN06]. Peu d'entre elles se situent dans le domaine de la tribologie. Seuls les travaux de S. Dallaire et al. [DAL99] sont relatifs à la résistance à l'érosion des revêtements élaborés et à la possibilité d'augmenter cette propriété après traitement par refusion laser.

2.2.3. Influence des paramètres microstructuraux sur le comportement tribologique

Il a été vu que les revêtements composites projetés plasma pouvaient être élaborés de deux manières (§ 1.2.2), soit par addition de particules (renforts exogènes), soit par formation in situ de phases (renforts endogènes). Par rapport à un revêtement non renforcé, l'incorporation de phases au sein d'une matrice pour former un dépôt composite peut modifier ses propriétés

tribologiques (§ 2.2.3.1). De plus, le mode de construction d'un dépôt plasma (décrit dans le paragraphe 1.3.4) peut conduire à la présence de porosité au sein du dépôt et à de la rugosité de surface. Ces deux paramètres microstructuraux, la porosité (§ 2.2.3.2) et la rugosité (§ 2.2.3.3), sont également susceptibles d'avoir une influence sur le comportement tribologique du dépôt.

2.2.3.1. Rôle des renforts

Il est clairement établi que le comportement tribologique n'est pas une propriété intrinsèque du matériau mais dépend de l'ensemble des conditions du tribosystème. Lors d'un glissement sec, le comportement tribologique d'un matériau composite à renfort particulaire est fonction de l'environnement et de la sollicitation (charge appliquée et vitesse de glissement). Le type, la forme, la granulométrie, l'orientation et la proportion des renforts ainsi que la nature de la matrice et celle du matériau antagoniste influent également sur le frottement et sa résistance à l'usure [ZUM87].

En règle générale, l'incorporation de particules céramiques au sein d'une matrice augmente sa résistance à l'usure par rapport au revêtement non renforcé. Néanmoins, des résultats contradictoires ont été publiés dans la bibliographie concernant l'influence de la proportion de renforts sur la résistance à l'usure. Certains auteurs parlent d'une augmentation de la résistance à l'usure avec l'augmentation de la fraction volumique de renforts [HAM06], quand d'autres observent une diminution de la résistance à l'usure [ZUM87]. Dans ce dernier cas, la mauvaise cohésion des renforts avec la matrice a été incriminée. Ce paramètre microstructural se révèle ainsi être majeur pour le comportement tribologique de composites particuliers. La liaison particule-matrice dépend de la nature du renfort céramique, de celle de la matrice métallique et de leur mise en œuvre.

Pour plus de détails sur la tribologie des composites particuliers, le lecteur pourra se référer aux références bibliographiques suivantes [ZUM87], [JOU92] et [DUR97].

Dans le cas de composites renforcés par des phases créées in situ par projection plasma réactive, les renforts ont une structure lamellaire. Des études traitent des propriétés tribologiques de ces revêtements composites notamment dans le cas de projection de poudres à base de titane sous azote [BACH01] [GUIP02] [ZHAO02] [FEN04] [BOR06] (cf. § 2.2.1). Les études citées s'accordent pour dire que la présence de ces phases endogènes entraîne une augmentation significative de la dureté des dépôts associée à la présence d'azote dissous au sein de la matrice. Une amélioration de leur résistance à l'usure est également constatée : la résistance à l'usure des dépôts projetés augmente quand la proportion des phases augmente au sein de la matrice.

Lors de la projection de poudres métalliques sous air atmosphérique, des oxydes sont formés au sein du dépôt par oxydation des particules métalliques réactives (cf. § 1.3.5.1). Ces phases peuvent avoir une influence sur les propriétés du revêtement [SYE04]. Cependant, peu d'études traitent de leur influence sur le comportement tribologique et de ce fait, leur rôle dans les mécanismes d'usure de ce type de dépôt n'a pas été clairement établi. Des auteurs rapportent une amélioration de la résistance à l'usure avec la présence d'oxydes au sein de la matrice [HAR94] [HWA02]. D'autres observent que les oxydes formés entre les lamelles peuvent affecter la liaison interlamellaire [VOL97] et influencer ainsi sur la résistance à l'usure du dépôt. De façon générale, il convient de maîtriser la proportion d'oxydes au sein du dépôt et idéalement sa composition [VOL99].

2.2.3.2. Rôle de la porosité

La nature même de la formation du dépôt projeté plasma par impact et solidification des particules séparées induit de la porosité au sein du dépôt. La présence de pores peut affecter les propriétés du dépôt projeté et notamment ses propriétés tribologiques.

La bibliographie souligne le rôle complexe de la porosité sur la résistance à l'usure. Cependant, ce rôle n'a pas été clairement identifié, du fait de sa forte dépendance avec les conditions d'essais tribométriques. Quelques travaux, qui ne portent pas exclusivement sur les dépôts projetés plasma et sur les matériaux composites, traitent de l'influence de la porosité sur la résistance à l'usure.

En régime lubrifié, l'utilisation de matériaux poreux est courante. En effet, dans ce cas, la rétention de lubrifiant au sein des pores fournit continuellement une lubrification au cours du frottement [NEL95] [WAN03] [KAR05] [VEL06].

En régime non lubrifié (glissement sec), différentes études sont consacrées à l'influence de la porosité sur la résistance à l'usure mais peu d'entre elles relie son rôle aux mécanismes d'usure. A.A. HAMID et al. [HAM06] rapportent que la présence de pores au sein de matériaux composites diminue l'aire de contact réelle entre les deux matériaux en contact, augmentant ainsi la pression de contact. En conséquence, des fissures apparaissent entre les pores, entraînant la formation de débris d'usure. La résistance à l'usure et le coefficient de frottement s'en trouvent ainsi diminués.

Les dépôts poreux obtenus par projection thermique pour des applications tribologiques s'emploient généralement en régime lubrifié [KAR05] ou après que les dépôts ont subi une refusion laser de leur surface pour éliminer la porosité et augmenter la dureté [MAT00] ou un post-traitement [GAL06]. Dans ces derniers cas, les auteurs ont montré une augmentation de la résistance à l'usure après ces post-traitements. En effet, le rôle néfaste de la porosité des dépôts projetés a été mis en évidence : la présence de larges pores peut entraîner l'affaissement du dépôt au niveau de ces pores au cours du frottement et la fissuration des splats situés à côté des pores [HAR94]. Néanmoins, une influence positive de la porosité sur la résistance à l'usure de dépôts projetés a également été démontrée. Dans le cas de dépôts à base de carbure de tungstène en contact avec du graphite [VOY99], les pores servent de réservoirs à débris et sont ainsi remplis de particules abrasives et de débris contenant du graphite. Cela a pour effet de limiter le phénomène d'abrasion par des particules dures et d'augmenter l'effet lubrifiant par la rétention des particules à base de graphite, connu pour ses propriétés lubrifiantes.

Cette capacité des pores à piéger les débris d'usure a aussi été observée dans le cas d'alliages ferreux obtenus par frittage [DUB93] [DUB94]. Le remplissage des pores permet d'augmenter la résistance à l'usure de ce matériau poreux en augmentant l'aire de contact réelle et en diminuant la pression de contact. Par conséquent, la déformation plastique et la création de débris deviennent plus difficiles. De plus, le phénomène d'abrasion par des particules dures est réduit par le piégeage des particules abrasives dans les pores empêchant leur agglomération dans le contact. Au contraire, d'autres auteurs ont montré que la présence de pores au sein d'aciers frittés pouvait être à l'origine de fissuration et de création de débris d'usure et ont reporté le rôle néfaste de la porosité sur leurs propriétés tribologiques [CES07].

2.2.3.3. Rôle de la rugosité de surface

En projection plasma, lorsque la température d'une particule au moment de l'impact sur le substrat ou sur d'autres particules est faible, celle-ci s'étale mal. Un empilement de telles particules peut générer un dépôt à forte rugosité.

La rugosité est un paramètre essentiel lors de contact en frottement. Elle influe sur des facteurs qui régissent le comportement au frottement et à l'usure et, plus précisément, le mode de contact et le comportement du milieu interfacial (troisième corps) [CAR01]. En effet, la rugosité détermine l'aire réelle de contact (le contact s'effectue par les aspérités de surface) et donc la répartition des pressions superficielles. Par exemple, une augmentation de la rugosité de surface permet de diminuer l'aire de contact réelle et par conséquent de limiter les phénomènes d'adhésion. De plus, suivant la forme et l'orientation des rugosités, une rétention ou au contraire une circulation plus aisée du troisième corps (débris d'usure et lubrifiant) pourra avoir lieu [CAR01]. De façon générale, les exigences de rugosité dépendent de la nature des matériaux en présence et du niveau de sollicitation [CAR00].

3. Conclusion

Les revêtements composites métallique-céramique sont très employés, notamment dans des applications tribologiques. Pour élaborer ces revêtements, les procédés de projection thermique se révèlent être les plus adaptés et parmi eux, celui de projection plasma.

La mise en œuvre du procédé de projection plasma, aux multiples fonctionnalités, nécessite la maîtrise des nombreuses conditions de projection et principalement le comportement des particules dans le plasma. De plus, la projection de poudres métalliques dans une atmosphère réactive (air ou azote), donnant lieu à des réactions chimiques importantes, accroît la difficulté du contrôle du procédé et de la qualité du revêtement. En effet, lors de la projection plasma réactive, les dépôts composites présentent une microstructure hétérogène et fine, constituée de phases issues des réactions chimiques qui peuvent affecter leurs propriétés tribologiques. Ainsi en faisant varier les paramètres de projection (injection, atmosphère de projection, ...), il est possible d'élaborer des revêtements composites avec différentes microstructures et compositions. En outre, le comportement tribologique n'étant pas une propriété intrinsèque du couple de matériaux, l'emploi d'un essai tribométrique simple à mettre en œuvre afin de comparer ces revêtements peut permettre d'appréhender le rôle de cette microstructure hétérogène sur les propriétés tribologiques des dépôts.

Dans ce travail, les objectifs seront ainsi liés à la fabrication par projection plasma de plusieurs matériaux composites présentant une large gamme de microstructures et de compositions et à la compréhension des mécanismes d'usure qui régissent la dégradation de surface de ces matériaux.

Chapitre II

Matériaux et Techniques expérimentales

Sommaire

1. Matériaux.....	40
1.1. Poudres.....	40
1.1.1. Poudre de bronze d'aluminium	40
1.1.2. Poudre de TA6V	41
1.1.3. Poudre d'alumine	41
1.2. Substrats	42
1.2.1. Acier XC70.....	43
1.2.2. Acier inoxydable 316L	43
2. Procédé d'élaboration des revêtements.....	43
2.1. Description générale de l'installation de projection.....	43
2.2. Montages expérimentaux	44
2.2.1. Montage plan pour APS	44
2.2.2. Montage cylindrique pour RPS et HPRPS	45
2.3. Paramètres de projection	45
3. Méthodes de caractérisation des revêtements	46
3.1. Méthode d'analyse de la microstructure	46
3.1.1. Préparation des échantillons	46
3.1.2. Microscopie.....	46
3.1.2.1. Microscopie optique.....	46
3.1.2.2. Microscopie électronique à balayage	46
3.1.2.3. Microscopie à force atomique	46
3.1.2.4. Microscopie électronique en transmission	47
3.1.3. Microanalyse X.....	48
3.1.4. Diffraction des rayons X.....	48
3.2. Outils pour l'étude de la microstructure.....	48
3.2.1. Etat de surface	48
3.2.2. Microscopie associée à l'analyse d'images	48
3.3. Caractérisation des propriétés mécaniques	49
3.3.1. Microdureté Vickers	49
3.3.2. Nanoindentation	50
3.4. Etude du comportement tribologique.....	52
3.4.1. Dispositif expérimental	52
3.4.2. Paramètres des essais.....	53
3.4.3. Résultats des essais.....	54
3.4.3.1. Mesure du frottement	54
3.4.3.2. Mesure de l'usure	54
3.4.3.3. Caractérisation des faciès d'usure	56

Le but de l'étude est de comprendre l'implication de la microstructure de revêtements composites projetés plasma sur leur comportement tribologique. Les matériaux et les procédés de projection plasma exposés dans le chapitre précédent permettent d'élaborer des dépôts composites présentant une large gamme de microstructures et de compositions. Ces différentes microstructures sont obtenues en faisant varier certains paramètres de projection (injection, atmosphère de projection, granulométrie, ...).

Dans ce chapitre, les matériaux utilisés seront définis (§ 1). Les procédés, qui ont permis d'obtenir différents revêtements composites, présentant des microstructures particulières, seront également décrits (§ 2).

La microstructure des dépôts est caractérisée grâce à des observations par microscopie et à des analyses chimiques (§ 3.1), en particulier à une échelle fine pour déterminer la nature des phases créées au cours de la projection (§ 3.1.2.4) et leur dureté (§ 3.3.2). Un essai de frottement de type « pion-disque » est mis en œuvre afin d'étudier le comportement tribologique des revêtements composites projetés plasma (§ 3.4). La sensibilité de cet essai permet de comparer les différentes microstructures obtenues.

1. Matériaux

1.1. Poudres

1.1.1. Poudre de bronze d'aluminium

Le matériau de base choisi pour réaliser les revêtements composites par co-projection plasma est un alliage de bronze d'aluminium (cupro-aluminium), connu pour ses propriétés d'anti-friction excellentes au contact de l'acier et une bonne résistance à l'usure [PRA04] [VAN06]. Après prospection auprès de différents fournisseurs, le choix s'est porté sur un alliage constitué d'aluminium et de fer (Tableau II. 1). L'analyse par Diffraction des rayons X (DRX) de la poudre de bronze d'aluminium met en évidence la présence d'une phase AlCu_3 dans une solution solide (Cu,Al) (Figure II. 1).

Ce matériau se présente sous forme de particules sphéroïdales et est disponible en deux granulométries, $[-125 +45 \mu\text{m}]$ (référence Metco 51-NS) et $[-53 +11 \mu\text{m}]$ (référence Metco 51F-NS) (Figure II. 2).

Eléments	Cu	Al	Fe	Impuretés
Teneur (% en masse)	89,38	9,55	0,99	0,08

Tableau II. 1 : Analyse chimique de la poudre de bronze d'aluminium

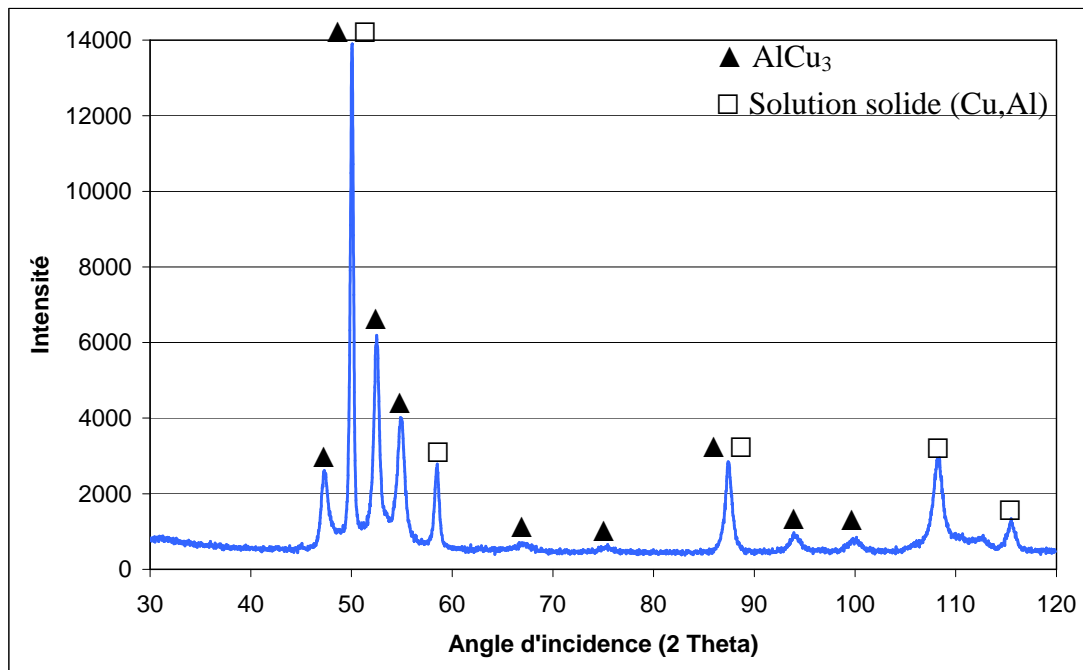


Figure II. 1 : Diffractogramme de la poudre de bronze d'aluminium

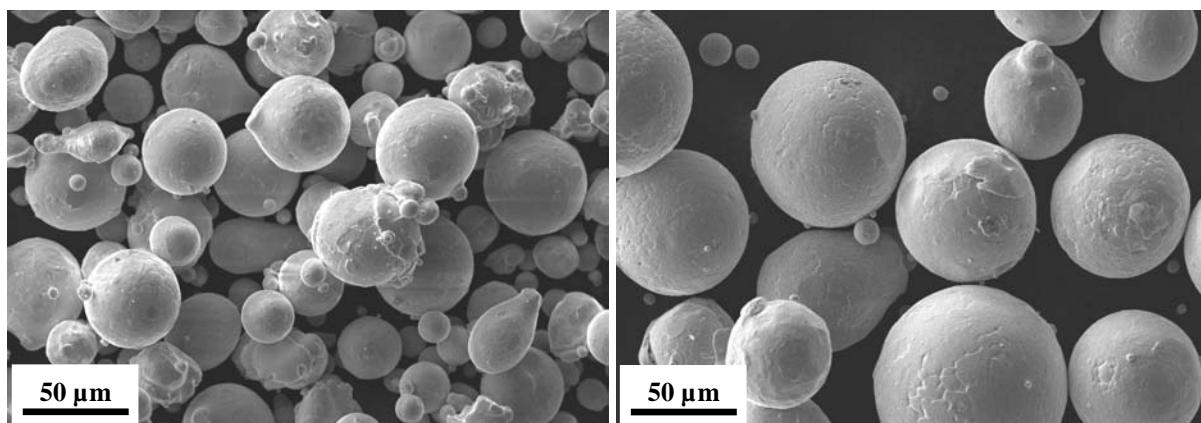


Figure II. 2 : Images MEB (contraste topographique) des poudres de bronze d'aluminium de granulométries, (a) $[-125 +45 \mu\text{m}]$ et (b) $[-53 +11 \mu\text{m}]$

1.1.2. Poudre de TA6V

La poudre de TA6V (Ti-6Al-4V), utilisée pour la projection plasma réactive est commercialisée par la société Pyrogenesis, Canada (référence 1020S). Cet alliage est constitué de 6 % en masse d'aluminium et 4 % en masse de vanadium. Deux poudres de granulométries différentes $[-75 +45 \mu\text{m}]$ et $[-45 +25 \mu\text{m}]$ ont été employées. Outre le niveau très bas d'oxygène observé dans ces poudres, celles-ci présentent l'avantage d'être sphériques (Figure II. 3).

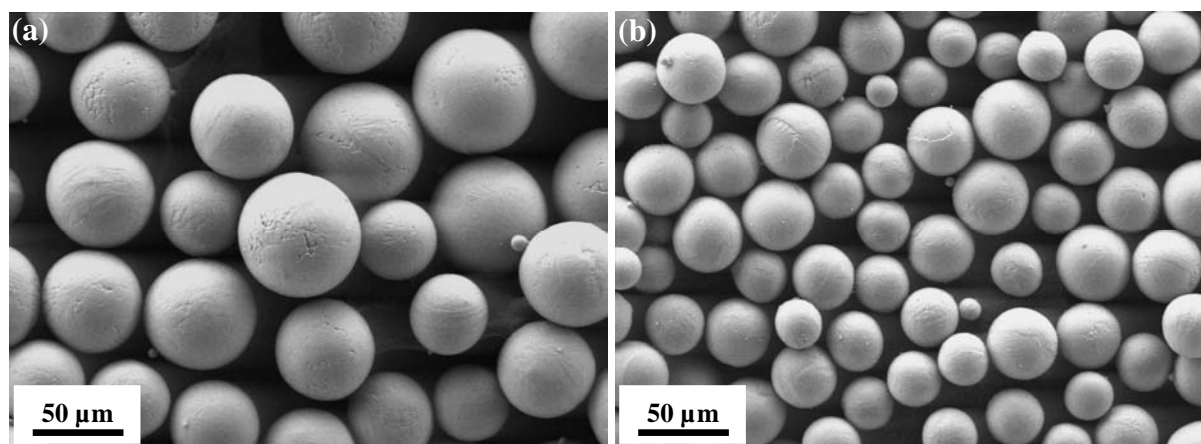


Figure II. 3 : Images MEB (contraste topographique) des poudres de TA6V de granulométries, (a) $[-75 +45 \mu\text{m}]$ et (b) $[-45 +25 \mu\text{m}]$

1.1.3. Poudre d'alumine

La poudre retenue pour être utilisée en tant que renfort dans les revêtements composites obtenus par co-projection plasma est une poudre d'alumine de très grande pureté. Cette poudre est fabriquée par Sulzer Metco sous la référence Metco 105 SFP et de granulométrie fine $[-25 +10 \mu\text{m}]$. Elle est obtenue par un procédé de mise en forme par fusion-broyage, ce qui lui confère une structure dense et une morphologie anguleuse (Figure II. 4). La composition chimique de la poudre fournie par le fabricant indique la présence d'impuretés en faible quantité (Tableau II. 2). Le diffractogramme obtenu par DRX confirme que l'alumine est sous sa forme allotropique α (Figure II. 5).

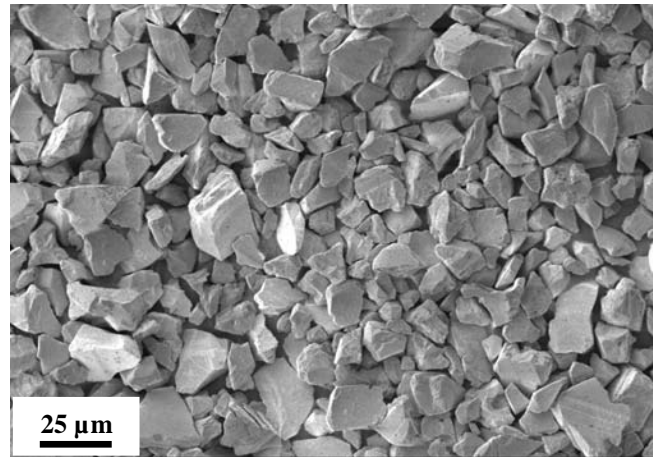
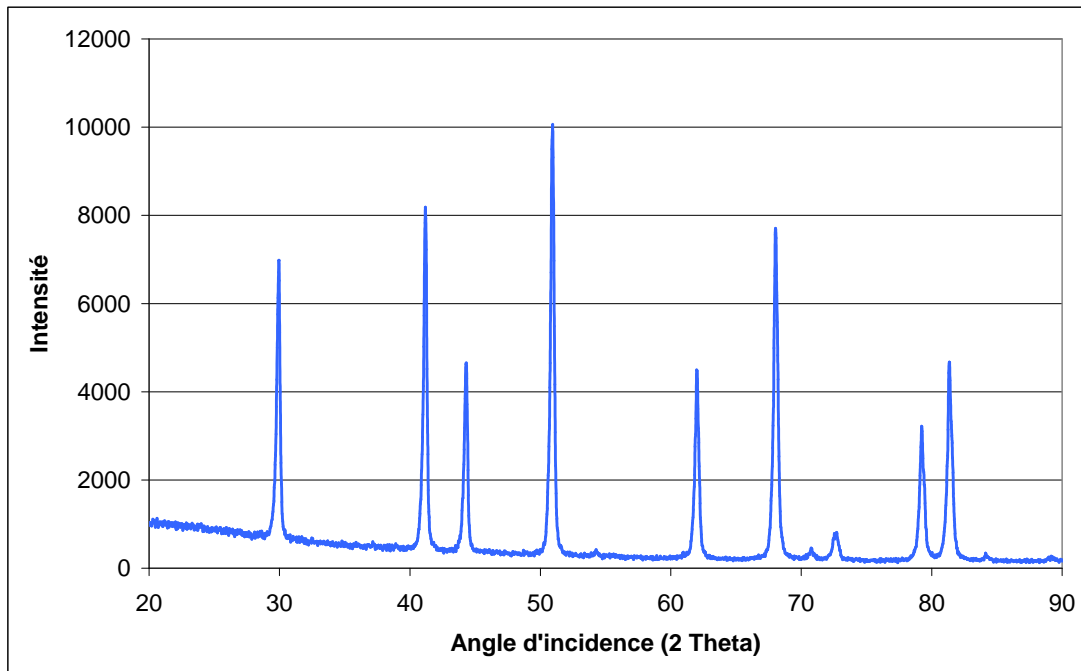


Figure II. 4 : Image MEB (contraste topographique) de la poudre d'alumine

Eléments	Al ₂ O ₃	NaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
Teneur (% en masse)	99,85	0,13	0,01	0,01

Tableau II. 2 : Analyse chimique de la poudre d'alumine

Figure II. 5 : Diffractogramme de la poudre d'alumine. Toutes les raies correspondent à la phase α -Al₂O₃

1.2.Substrats

Avant projection, les substrats sont préparés par sablage, préparation la plus classique dans le domaine de la projection, afin de promouvoir une bonne adhérence (accrochage mécanique) entre le substrat et le dépôt.

Pour cette étude, les rugosités des différents substrats ont été caractérisées par la mesure du paramètre Ra avec un profilomètre à palpeur HOMMEL TESTER T 500. Les valeurs numériques déterminées sont une moyenne de quatre mesures réalisées sur des profils décalés de 45° les uns des autres.

Deux types de substrat ont été sélectionnés suivant l'application industrielle considérée (§ 1.2.1 et 1.2.2).

1.2.1. Acier XC70

En vue d'une application dans l'industrie automobile (réalisation du coussinet d'un organe de glissement), un acier faiblement allié XC70 (appellation selon la norme AFNOR) a été choisi comme substrat pour se rapprocher de la nuance de la pièce concernée.

Les dépôts co-projetés plasma ont été réalisés sur des plaquettes de dimensions 24x24x2 mm³. La préparation par sablage s'est déroulée de la manière suivante : des particules d'alumine (corindon blanc) de granulométrie moyenne de 300 µm ont été projetées (angle d'incidence de 45°) sur chaque plaquette avec une pression de 450 kPa, durant 20 s et à une distance de 10 cm. Avant chaque projection, les substrats ainsi préparés (Ra moyen de 2,48 µm) ont été nettoyés avec de l'éthanol dans un bain à ultrasons pendant cinq minutes.

1.2.2. Acier inoxydable 316L

Pour les projections plasma réactives, le choix du matériau du substrat s'est porté sur l'acier inoxydable austénitique, couramment appelé 316L selon la norme américaine AISI (Z6CND17 12 selon la norme AFNOR). Cet acier est largement employé dans l'industrie aéronautique.

Avant projection, des plaquettes de cet acier, de dimensions 30x25x2 mm³, ont été sablées par projection de particules de corindon de granulométrie moyenne de 700 µm (angle d'incidence de 45°) avec une pression de 500 kPa, durant 15 s et à une distance de 50 cm. La dernière étape de la préparation de ces substrats consistait en un nettoyage dans un bain d'alcool, en cuve à ultrasons pendant cinq minutes.

2. Procédé d'élaboration des revêtements

2.1. Description générale de l'installation de projection

Les revêtements composites ont été élaborés, au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris, dans l'installation de projection CAPS ("Controlled Atmosphere Plasma Spraying") dont est équipé le C2P (Centre de Compétence en Procédés de Projection). L'utilisation d'une enceinte fermée d'environ 18 m³ (Figure II. 6) dotée d'un système complet de régulation de l'atmosphère (nature et pression) permet d'effectuer des projections dans toutes les configurations actuellement rencontrées (cf. chapitre I, § 1.3.2). Seules les projections APS ("Air Plasma Spraying"), RPS ("Reactive Plasma Spraying") et HPRPS, association des modes RPS et HPPS (« High Pressure Plasma Spraying »), sont utilisées dans cette étude.

L'installation est équipée d'un robot programmable (à 6 axes) qui permet d'automatiser le déplacement de la torche de projection et d'élaborer des dépôts dans des conditions reproductibles et proches des conditions industrielles. La torche plasma utilisée est une torche classique, à plasma d'arc soufflé de 50 kW en courant continu (modèle F4-VB de SULZER METCO avec un diamètre interne d'anode de 6 mm). Le mouvement de la torche plasma, guidé par le robot, est composé de cycles successifs en créneaux à pas constant au-dessus des substrats, à une distance préalablement fixée.

Deux buses situées de part et d'autre de la torche plasma permettent de refroidir le substrat et les particules déposées par injection de fluide (air ou argon).

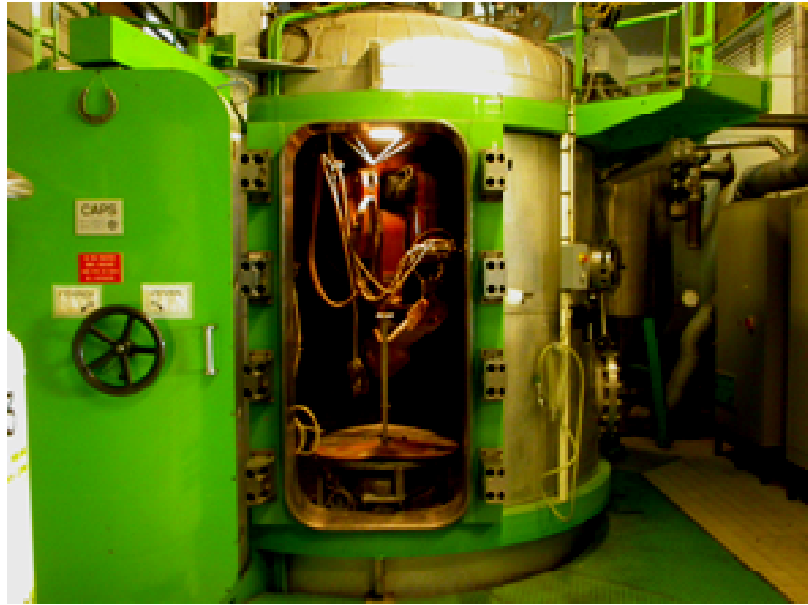


Figure II. 6 : Installation de projection CAPS

2.2. Montages expérimentaux

2.2.1. Montage plan pour APS

Les substrats en alliage XC70 à revêtir sont fixés horizontalement sur un porte-échantillon plan et fixe (Figure II. 7). La torche plasma effectue des cycles successifs composés de créneaux à pas constants de 5 mm, à une vitesse de 200 mm.s^{-1} et une distance de 120 mm au dessus des substrats.

Les échantillons sont refroidis lors de la projection par injection d'air comprimé, avec une pression comprise entre 500 et 800 kPa, de part et d'autre de la torche plasma.

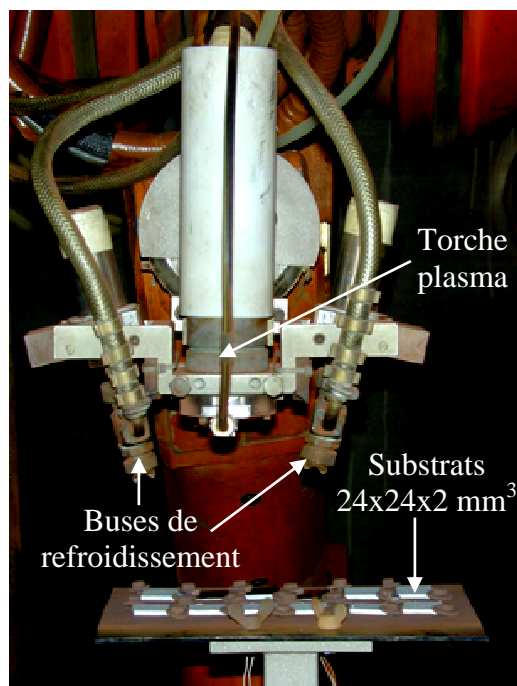


Figure II. 7 : Dispositif expérimental pour les projections en APS

2.2.2. Montage cylindrique pour RPS et HPRPS

Afin de projeter la poudre de TA6V sous azote et en surpression (mode HPRPS), un montage particulier a été développé au C2P. Ainsi, des conditions de projection différentes ont pu être mises en œuvre sans avoir à renouveler l'atmosphère à chaque fois (Figure II. 8). Il comprend un porte-échantillon cylindrique vertical de 260 mm de diamètre et tournant à 15 tour.min^{-1} . La torche se déplaçait parallèlement à l'axe du cylindre à une vitesse de 2 mm.s^{-1} et à une distance de 75 ou 130 mm de la surface du cylindre. Sur celui-ci, cinq substrats en inox ont été fixés à la même hauteur. La vitesse d'éclairement était de 200 mm.s^{-1} avec des cordons espacés d'un pas constant de 8 mm. Six étages de ce type ont pu être utilisés, permettant ainsi d'étudier six conditions différentes et d'obtenir 30 substrats revêtus par remplissage d'enceinte.

Les échantillons sont refroidis lors de la projection par injection d'argon, avec une pression comprise entre 500 et 800 kPa, de part et d'autre de la torche plasma.

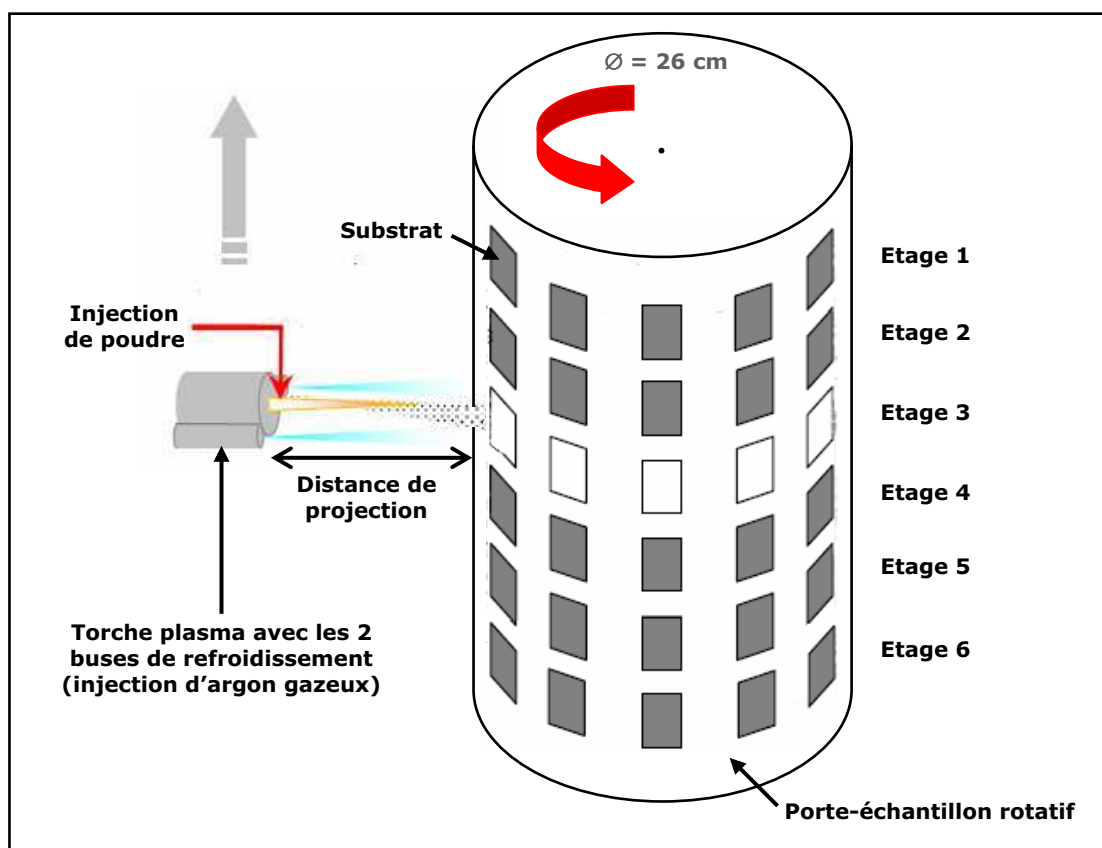


Figure II. 8 : Dispositif expérimental à six étages pour les projections en RPS et HPRPS

2.3. Paramètres de projection

L'élaboration de revêtements composites, que ce soit par co-projection sous air ou par projection plasma réactive sous azote et en surpression, a nécessité l'étude de l'influence des paramètres de projection sur leur microstructure et leur composition (chapitre III, § 2.2 et § 3.3).

Les paramètres de projection optimisés sont présentés dans le chapitre III pour chaque type de revêtement (§ 2.3.1 et § 3.4.1).

3. Méthodes de caractérisation des revêtements

3.1. Méthode d'analyse de la microstructure

3.1.1. Préparation des échantillons

Afin d'étudier les différentes microstructures des revêtements composites élaborés, des observations ont été effectuées en coupe transversale. Les dépôts ont été enrobés avec une résine époxy (« Epofix » de Struers) qui réticule à froid en douze heures. L'enrobage a été réalisé sous vide avec dégazage de la résine au préalable. Puis les échantillons enrobés ont été tronçonnés à la meule avant polissage. Ils ont ensuite été polis « miroir » sur des papiers SiC de grades 1200, 2500, et 4000 puis sur des draps de feutre imbibés de pâte diamantée de grades 3 et 1 μm . Une finition est assurée par un drap de feutre imbibé de silice colloïdale. Entre chaque étape, les échantillons ont été nettoyés par ultrasons dans un bain d'éthanol pendant 1 minute et séchés à l'air sec.

Une attaque chimique de type "Kroll", dont la composition du réactif est précisée en annexe 1, a été utilisée pour révéler des structures particulières de dépôts à base de titane.

3.1.2. Microscopie

3.1.2.1. Microscopie optique

Les échantillons sont observés en lumière directe à l'aide d'un microscope binoculaire Axiovert 405M (ZEISS), couplé à une caméra numérique Nikon DXM 1200. L'épaisseur des dépôts a été évaluée à partir de cet appareil grâce à une règle graduée.

3.1.2.2. Microscopie électronique à balayage

Les observations ont été réalisées à l'aide de deux microscopes électroniques à balayage (MEB) de référence LEO 450 VP et ZEISS DSM 982 (GEMINI). Ce dernier est un microscope à haute résolution et a notamment permis les observations fines des microstructures et des zones de contact après les essais tribométriques. Il est équipé d'un canon à émission de champ, permettant une excellente résolution jusqu'aux basses tensions d'accélération, ce qui permet de pouvoir observer des échantillons non conducteurs sans métallisation.

Les images MEB ont été réalisées en contraste topographique (électrons secondaires) et en contraste chimique (électrons rétro-diffusés).

3.1.2.3. Microscopie à force atomique

Le principe de la microscopie à force atomique (AFM) consiste en la mesure des différentes forces d'interaction (forces de répulsion ionique, forces de Van Der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques,...) entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un bras de levier flexible et les atomes de la surface d'un matériau. La déflexion du levier est suivie en positionnant un faisceau laser sur sa face supérieure. Le faisceau est réfléchi sur un miroir puis se dirige vers des photodétecteurs qui enregistrent le signal lumineux. Les déplacements x, y et z s'effectuent grâce à une céramique piézo-électrique (Figure II. 9).

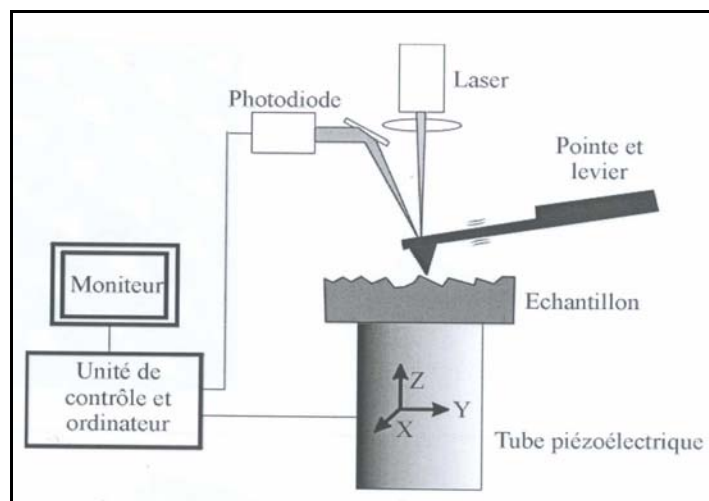


Figure II. 9 : Schéma de principe de l'AFM

Par balayage de la pointe sur la surface, des images morphologiques tridimensionnelles à très hautes résolutions latérale (x, y) et verticale (z) sont obtenues. Il existe différents modes de fonctionnement de l'AFM, notamment le mode « contact » et le mode intermittent, nommé couramment mode « tapping ».

En mode contact, les principales forces en jeu entre la pointe et la surface sont des forces répulsives, à très courte portée (quelques nanomètres maximum). Ces forces de répulsion provoquent la déformation du levier et c'est cette déflexion qui est enregistrée. En balayant la pointe sur la surface à étudier et en maintenant la force d'interaction fixe grâce à une boucle d'asservissement, une image topographique de l'échantillon est réalisée.

En mode tapping, le levier oscille en surface de l'échantillon à une fréquence proche de sa fréquence de résonance et l'amplitude d'oscillation est choisie suffisamment élevée de façon à ce que la pointe traverse la couche de contamination habituellement présente sur toute surface analysée. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon et les forces de friction sont ainsi évitées. Les forces d'interaction entre la pointe et la surface vont modifier l'amplitude des oscillations. L'asservissement de la position de la pointe au cours du balayage est piloté, dans ce mode, par les variations d'amplitudes. L'image obtenue représente la topographie de la surface.

Cette technique a été utilisée en mode contact pour repérer les phases constitutives des dépôts à partir d'images MEB, avant des essais de nanoindentation (cf. § 3.3.2). L'imagerie AFM a été réalisée avec un microscope à force atomique « DimensionTM 3100 » (Veeco Metrology Group / Digital Instrument), localisé au Laboratoire d'Etudes des Milieux Nanométriques (LMN) de l'Université d'Evry-Val d'Essonne (cf. § 3.1.2.3, Figure II. 13).

3.1.2.4. Microscopie électronique en transmission

L'utilisation de la microscopie électronique en transmission (MET) sur des lames minces prélevées parallèlement à la surface du dépôt a permis de déterminer la nature des phases nitrurées présentes dans les revêtements obtenus par projection plasma réactive.

Pour la préparation de lames minces, les prélèvements ont été effectués parallèlement à la surface du dépôt puis préparés par amincissement ionique.

Les observations au MET ont été réalisées avec un microscope de type EM 430-T (FEI), à canon à émission de champ, équipé d'un système d'analyse EDX ("Energy Dispersive X-ray"). Une tension de 300keV a été adoptée pour l'imagerie et les analyses. La résolution analytique est proche de 1 nm permettant d'effectuer des analyses très locales.

3.1.3. Microanalyse X

Une microsonde électronique de Castaing ou EPMA (« Electron Probe Micro-Analysis ») SX 50 (CAMECA) a été employée pour obtenir des informations quantitatives précises (composition à 1% près) sur les éléments présents dans les différentes phases constitutives des revêtements composites.

Le principe de cette technique est le traitement du spectre des RX émis par la cible sous l'impact du faisceau électronique incident, en dispersion de longueur d'onde ou WDS (Wavelength Dispersive Spectrometer).

La mesure s'effectue à l'aide de quatre spectromètres verticaux. Pour s'assurer de la précision des mesures, un étalonnage est préalablement effectué avec des échantillons de matériaux de référence. La résolution spatiale est d'environ $1\text{ }\mu\text{m}^3$.

3.1.4. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été mise en œuvre afin d'identifier les différentes phases présentes dans les poudres à projeter et les dépôts élaborés par projection plasma.

L'appareil utilisé est un diffractomètre de type SIEMENS D500. L'échantillon est analysé par réflexion (diffractogramme $\theta / 2\theta$). Il subit un bombardement de rayons X obtenu à partir d'un tube anticathode de cobalt ($\lambda (K\alpha)=1,789\text{ }\text{\AA}$).

3.2. Outils pour l'étude de la microstructure

3.2.1. Etat de surface

L'état de surface des échantillons après projection a été caractérisé par la mesure du paramètre Ra avec un profilomètre à palpeur HOMMEL TESTER T 500. Les valeurs numériques déterminées sont une moyenne de quatre mesures réalisées sur des profils décalés de 45° les uns des autres.

3.2.2. Microscopie associée à l'analyse d'images

Le traitement effectué sur les images consiste à repérer et à quantifier les principaux paramètres microstructuraux des dépôts composites projetés plasma : les pores dans tous les dépôts et les particules de renfort (alumine) et les oxydes dans le cas des projections en APS. L'acquisition des images a été systématiquement réalisée en microscopie électronique à balayage sur des coupes transversales (en contraste topographique). Les différentes phases sont facilement séparées grâce à leur niveau de gris. Dans les images MEB des deux types de dépôts composites, les pores apparaissent en noir. De plus, dans le cas des dépôts co-projetés sous air, le niveau de gris des oxydes et des particules de renfort diffère de celui de la matrice (Figure II. 10). Des cartographies X réalisées par microsonde de Castaing ont permis au préalable de confirmer ces observations.

Par ailleurs, dans le cas des dépôts composites co-projetés, des critères supplémentaires de forme sont nécessaires pour différencier les particules de renfort des oxydes créés au cours de la projection qui présentent un niveau de gris équivalent. Un facteur de forme, défini comme le rapport (largeur maximale/longueur maximale) de la phase considérée, est introduit. Un diamètre équivalent des phases est également défini comme le diamètre d'un disque possédant la même aire (A_{phase}) que celle de la phase considérée (Eq. II. 1).

$$\text{Diamètre équivalent} = \sqrt{\frac{4A_{\text{phase}}}{\pi}} \quad \text{Eq. II. 1}$$

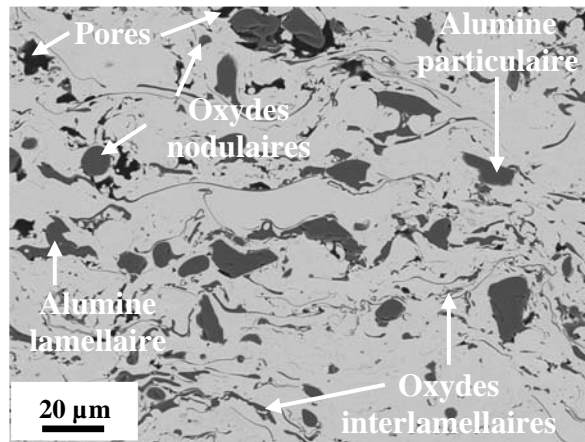


Figure II. 10 : Image MEB (contraste topographique) en coupe de la microstructure d'un dépôt composite de bronze d'aluminium/alumine

Ainsi, chaque phase a été définie en fonction de ces critères de forme :

- Particule de renfort : facteur de forme supérieur à 0,2 ;
- Oxyde interlamellaire : facteur de forme inférieur à 0,2 ;
- Oxyde nodulaire : facteur de forme supérieur à 0,2 et diamètre équivalent inférieur à 10 µm.

Des lots de 16 images MEB (768x1024 pixels²) ont été analysés pour chaque échantillon.

Un traitement informatique des images en niveau de gris avec le logiciel « Matlab » (Mathworks) permet ensuite de classifier et de déterminer les valeurs quantitatives des différents paramètres microstructuraux étudiés :

- taux de porosité pour les deux types de dépôts composites ;
- taux d'oxydes, taux de particules de renfort pour les dépôts composites co-projetés.

La proportion de phases nitrurées dans les dépôts obtenus par projection plasma réactive n'a pas été déterminée par cette méthode du fait de la présence d'azote dissous au sein de la matrice rendant le contraste peu marqué entre les lamelles de matrice et celles nitrurées. Une approche qualitative, à partir des analyses DRX, a été entreprise pour déterminer le taux de nitrure. Elle est décrite dans le paragraphe 3.3 du chapitre III.

3.3.Caractérisation des propriétés mécaniques

3.3.1. Microdureté Vickers

La microdureté Vickers des dépôts composites obtenus par projection plasma réactive et en surpression a été mesurée à l'aide d'un appareil Durimet (LEITZ-WETZLAR), en utilisant une charge de 300 grammes. Les valeurs fournies sont, dans tous les cas, une moyenne de 10 mesures.

3.3.2. Nanoindentation

La nanoindentation est une technique destructive qui permet de déterminer la dureté (résistance à la pénétration) et les propriétés élastiques d'un matériau. Cette technique consiste à faire pénétrer une pointe de géométrie connue au sein d'un matériau à étudier sur une faible épaisseur et à suivre l'évolution de sa pénétration en fonction de la charge appliquée. Le choix de l'indenteur s'est porté sur une pointe diamant de type Berkovich, de géométrie pyramidale à base triangulaire. Cet indenteur est couramment employé en nanoindentation de par ses propriétés mécaniques exceptionnelles et sa géométrie bien définie afin que l'empreinte soit à son tour bien définie. De plus, par rapport à un indenteur Vickers (à quatre faces), il présente un rayon de courbure plus faible, inférieur à 50 nm.

L'analyse de la courbe expérimentale de déplacement de l'indenteur en fonction de la charge (courbe charge-déplacement, Figure II. 11) permet de déduire les propriétés mécaniques de la surface du matériau. La charge appliquée (en μN) lors de l'indentation et la profondeur de pénétration de l'indenteur sont mesurées tout au long du cycle de charge-décharge.

A partir de la courbe de charge, la dureté (nommée H) du matériau (en GPa), qui est définie par le rapport entre la charge maximale appliquée (P_{\max}) et l'aire de contact de l'empreinte projetée ($A(h_c)$), peut être déterminée. La dureté s'écrit par définition :

$$H = \frac{P_{\max}}{A(h_c)} \quad \text{Eq. II. 2}$$

La courbe de décharge dépend du caractère élastique du matériau. Le module d'Young peut être calculé en mesurant la rigidité du matériau (S) qui correspond à la tangente prise au sommet de la courbe de décharge (Figure II. 11). Selon le modèle de W.C. Oliver et G.M. Pharr [OLI92] qui relie la rigidité (S) à l'aire de l'empreinte (A) schématisée dans la Figure II. 12 et au module d'Young réduit (E_r) du matériau, le module élastique (E) est déduit des deux relations suivantes :

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad \text{Eq. II. 3}$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad \text{Eq. II. 4}$$

avec	ν	le coefficient de Poisson du matériau indenté
	E_r	le module d'élasticité réduit (en GPa)
	ν_i	le coefficient de Poisson de l'indenteur - $\nu_i = 0,07$
	E_i	le module d'élasticité de l'indenteur – $E_i = 1017 \text{ GPa}$
	β	$\beta = 1,0226$ dans le cas d'un indenteur Berkovich

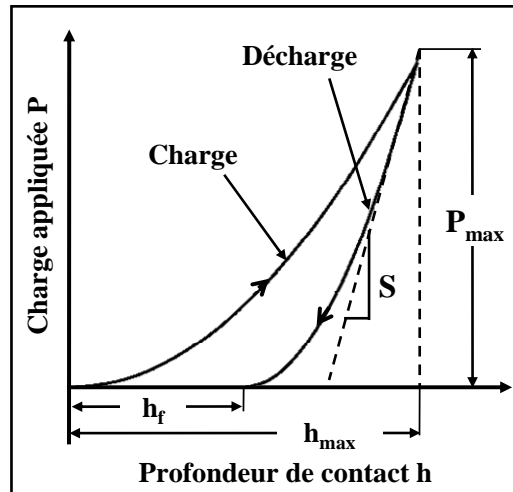


Figure II. 11 : Courbe de charge-décharge en régime élasto-plastique

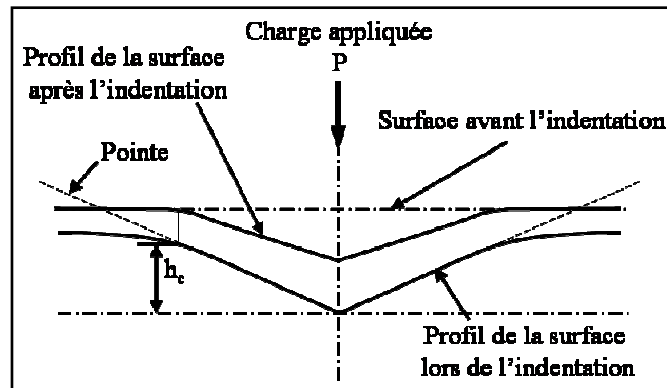


Figure II. 12 : Schéma vu de profil d'une empreinte au sein d'un matériau [OLI92]

Les essais de nanoindentation ont été réalisés au LMN, Université d'Evry- Val d'Essonne, sur un nanoindenteur (Triboscope®, Hysitron SA) couplé à un microscope à force atomique (Digital Instrument 3100) (Figure II. 13). L'intérêt du couplage de l'AFM et de la nanoindentation réside dans le repérage par AFM des zones à indenter avant essai, même si l'imagerie AFM avec la pointe Berkovich ne permet pas une aussi bonne résolution qu'en imagerie AFM classique (cf. § 3.1.2.3).

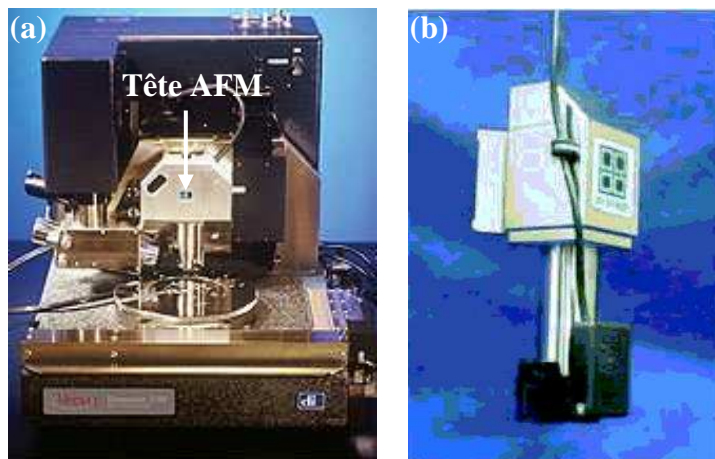


Figure II. 13 : (a) AFM et (b) tête d'indentation Hysitron, à positionner à la place de la tête AFM pour les essais de nanoindentation

Lors des essais de nanoindentation, l'indenteur de type Berkovich a été soumis à un cycle de chargement-déchargement de type trapézoïdal (charge en 5 secondes, maintien de la charge durant 5 secondes et décharge en 5 secondes) (Figure II. 14).

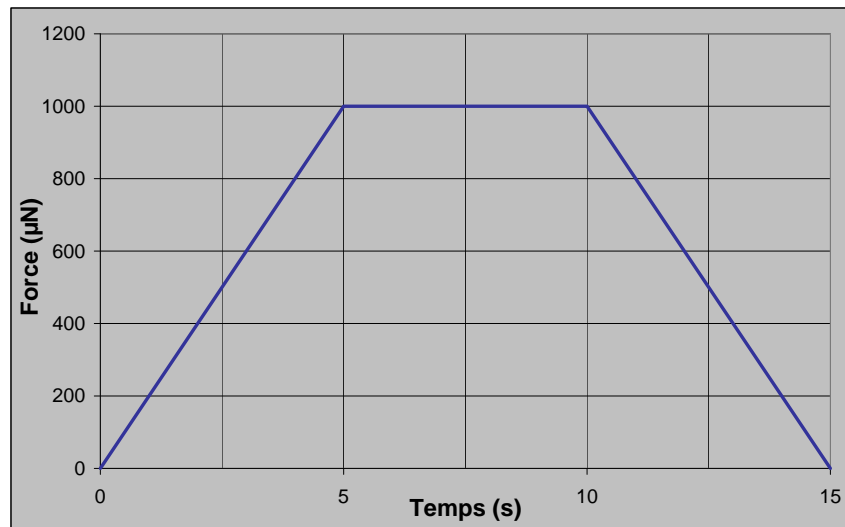


Figure II. 14 : Rampe de force appliquée sur l'indenteur de type Berkovich (pour une force maximale de 1000 μN)

3.4. Etude du comportement tribologique

3.4.1. Dispositif expérimental

Les essais de frottement ont été effectués sur les dépôts composites en utilisant un tribomètre « pion-disque » C.S.E.M. (« Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique », Suisse) (Figure II. 15).

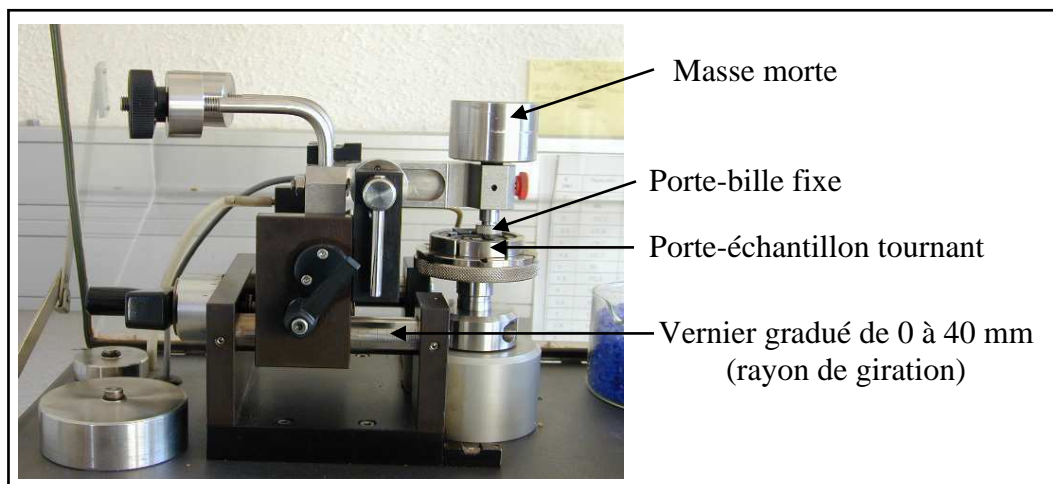


Figure II. 15 : Tribomètre « pion-disque »

Cet essai tribométrique permet d'étudier l'usure et le frottement des matériaux : il mesure un coefficient de frottement et un taux d'usure peut être calculé, pour un couple de matériaux donné. Son principe consiste à appliquer une charge sur une bille immobile dans le plan horizontal, en contact avec la face plane d'un disque en rotation suivant l'axe vertical (Figure II. 16).

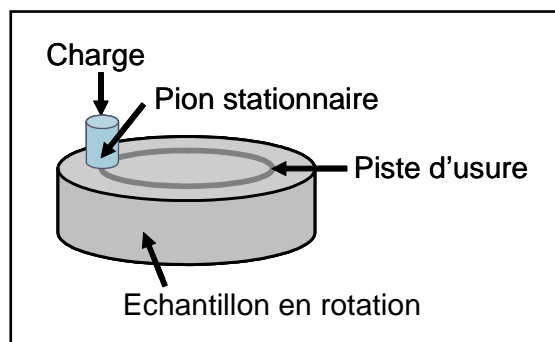


Figure II. 16 : Schéma de principe du tribomètre « pion-disque »

Cet essai de frottement se déroule dans un environnement choisi et contrôlé afin d'étudier le comportement de l'un ou des deux matériaux. En l'occurrence, dans cette étude, le comportement tribologique du dépôt composite sera plus particulièrement étudié afin de comparer les différentes microstructures élaborées.

Lors de tous les essais, le dépôt composite constitue le disque du montage. Le pion est une bille en alumine de diamètre 6 mm, fournie par la société Sandoz (Cugy, Suisse). Le choix de la bille s'est porté sur une céramique dont l'usure est négligeable comparée à celle des dépôts composites qui font l'objet de notre étude. Les caractéristiques principales de la bille en alumine sont données dans le Tableau II. 3 (données fabricant).

Pureté (%)	99,9
Diamètre (mm)	6
Densité (g.cm ³)	3,95
Module d'élasticité (GPa)	400
Dureté Vickers (kg.mm ⁻²)	1900

Tableau II. 3 : Propriétés des billes d'alumine

3.4.2. Paramètres des essais

Tous les essais sont réalisés sans lubrification et dans des conditions de température ambiante et de pression atmosphérique. La température moyenne est mesurée pendant les essais et sa variation au cours d'un essai n'excède pas 2°C. La disposition de gel de silice (« Silicagel ») dans l'enceinte hermétique contenant le tribomètre permet de garder l'humidité relative ambiante à une valeur d'environ 25 %. Tous les essais ont, au moins, été doublés, en faisant varier le rayon de giration sur un même échantillon (supérieur à 6 mm et espacement d'au moins 1,5 mm entre chaque rayon).

Avant chaque essai de frottement effectué sur le tribomètre, l'échantillon et la bille en alumine sont nettoyés et dégraissés à l'éthanol dans un bain à ultrasons durant cinq minutes.

Deux états de surface des dépôts composites sont éprouvés lors des essais de frottement : bruts de projection et polis « miroir ». La procédure de polissage reste la même que celle décrite précédemment pour la préparation des échantillons dans le cadre des observations métallographiques (cf. § 3.1.1).

En complément des essais de frottement continus, des essais interrompus ont été menés, afin de déterminer l'influence des débris d'usure sur le frottement et l'usure. A chaque arrêt de l'essai, les débris d'usure générés par le frottement sont enlevés de la piste d'usure et l'échantillon et le pion en alumine sont nettoyés avec de l'éthanol dans un bain à ultrasons.

Les paramètres opératoires des essais tribologiques effectués sur les dépôts composites à base de TA6V et à base de bronze d'aluminium sont précisés dans le Tableau II. 4.

	Dépôt à base de TA6V	Dépôt à base de bronze
Pion	Bille en alumine (diamètre 6 mm)	
Charge appliquée (N)	2	5
Vitesse de glissement (m.s ⁻¹)	0,13	0,1
Distance de glissement totale (m)		
Essais continus	1150	700
Essais interrompus	1150	400
Température d'essai	Ambiante	
Atmosphère	Air atmosphérique	
Fluide de lubrification	Aucun (frottement sec)	

Tableau II. 4 : Paramètres des essais tribologiques

3.4.3. Résultats des essais

3.4.3.1. Mesure du frottement

Lorsque deux corps en contact sont en mouvement relatif, il existe une force de frottement qui s'oppose au glissement. Le coefficient de frottement μ est défini comme étant le rapport de la force tangentielle notée F_t sur la force normale supportée par le contact F_n :

$$\mu = \frac{F_t}{F_n} \quad \text{Eq. II. 5}$$

Lors de l'essai de frottement, la force tangentielle de frottement, F_t , entraîne un déplacement latéral du bras élastique supportant la tige porte-bille. Un capteur inductif enregistre la déformation élastique du bras, de laquelle est déduite la valeur de F_t . La charge normale, F_n , étant connue, la valeur du coefficient de frottement, μ , est calculée par le logiciel d'acquisition et de traitement des données, d'après sa définition (Eq. II. 5). Cette valeur est ensuite enregistrée en fonction du nombre de tours.

3.4.3.2. Mesure de l'usure

L'usure est une conséquence directe du frottement et se produit au niveau de la zone de contact. La résistance à l'usure (taux d'usure) est estimée en calculant le volume de matière perdue de l'objet considéré (bille ou disque) à partir de la relation suivante :

$$k = \frac{V}{F_n \cdot l} \quad \text{Eq. II. 6}$$

avec k le taux d'usure (en m².N⁻¹)
 V le volume de matière perdue (en m³)
 F_n la charge appliquée (en N)
 l la longueur de glissement (en m)

Usure du disque

Après chaque essai continu ou à chaque étape d'un essai interrompu, les différentes caractéristiques permettant de quantifier l'usure du disque (la largeur d , la profondeur

maximale P_{usure}^{max} et l'aire S_{usure} de la section de la piste d'usure) sont déterminées par profilométrie à l'aide du rugosimètre (Hommel Tester T500) (Figure II. 17). Avant chaque profilométrie, les échantillons sont nettoyés par ultrasons dans un bain d'éthanol pendant 1 minute et séchés à l'air sec.

Pour chaque échantillon, huit profils bidimensionnels de la piste d'usure sont enregistrés le long de rayons du disque uniformément répartis. Pour chaque profil, la valeur des trois caractéristiques est obtenue et la moyenne des huit valeurs est réalisée.

Le coefficient d'usure de la piste k_p (en $m^2.N^{-1}$) est calculé à partir des relations suivantes :

$$k_p = \frac{V_p}{F_n.l} = \frac{2\pi.r.S_{usure}}{F_n.2\pi.r.n} \quad \text{Eq. II. 7}$$

$$k_p = \frac{S_{usure}}{F_n.n} \quad \text{Eq. II. 8}$$

avec V_p le volume de matière perdue u disque (en m^3)
 r le rayon de giration de la piste d'usure (en m)
 S_{usure} l'aire d'usure (en m^2)
 n le nombre de tours

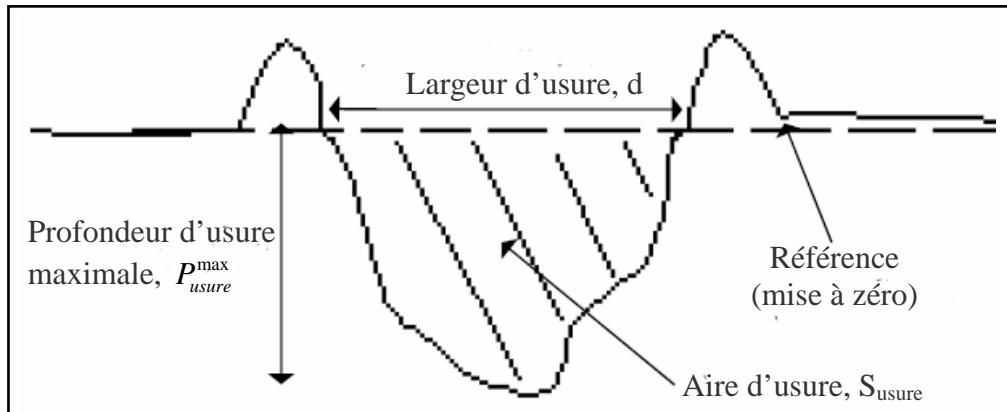


Figure II. 17 : Aspect d'un profil de piste d'usure par rugosimétrie

Usure de la bille

L'observation par microscopie optique du faciès d'usure de la bille est une méthode d'évaluation du volume usé. Le frottement d'une bille de rayon R sur un plan peut engendrer la formation d'un méplat sur la bille, permettant de déduire le volume de matière perdue par celle-ci. Ce volume est équivalent à celui de la calotte sphérique délimitée par le méplat de rayon a et de hauteur b (Figure II. 18).

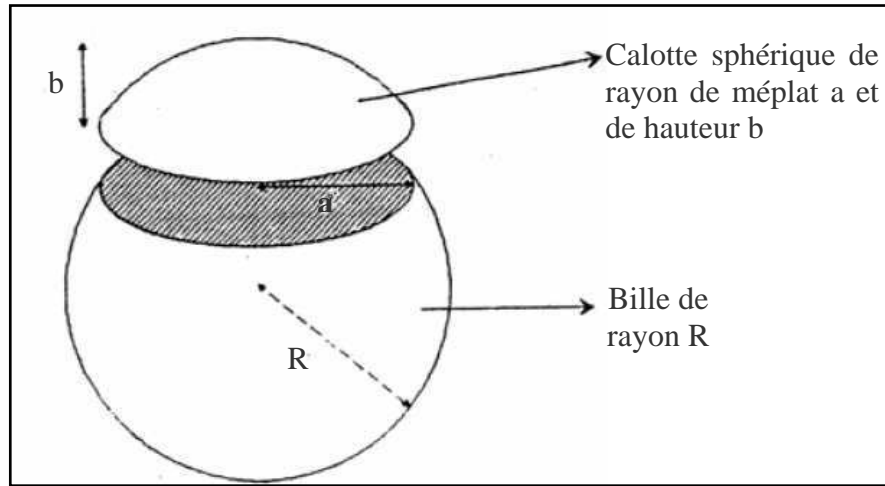


Figure II. 18 Modélisation du volume usé de la bille

Cette aire de contact peut être de forme circulaire et dans ce cas, il est possible de mesurer le diamètre. Cette surface peut être également elliptique : le grand diamètre et le petit diamètre sont alors déterminés au microscope et la moyenne des deux valeurs est réalisée. Avant chaque observation au microscope, la bille est nettoyée par ultrasons dans un bain d'éthanol pendant 1 minute et séchée à l'air sec.

Les équations données ci-dessous permettent d'estimer le volume de matière perdue V_b (en m^3) par la bille.

$$V_b = \frac{\pi}{6} b (3a^2 + b^2) \quad \text{Eq. II. 9}$$

$$\text{avec } b = R - \sqrt{(R^2 - a^2)} \quad \text{Eq. II. 10}$$

Le coefficient d'usure de la bille k_b (en $m^2.N^{-1}$) est alors déterminé par la relation :

$$k_b = \frac{1}{12} \cdot \frac{b(b^2 + 3a^2)}{F_n \cdot r \cdot n} \quad \text{Eq. II. 11}$$

avec b la hauteur de la calotte sphérique (en m)
 a le rayon de méplat de la calotte sphérique (en m)

3.4.3.3. Caractérisation des faciès d'usure

La plupart des moyens d'observation et d'analyse décrits précédemment (cf. § 3) sont largement employés afin de déterminer les mécanismes d'usure des dépôts composites projetés plasma.

Observations microscopiques

Des observations au microscope électronique à balayage (sans métallisation) des pistes d'usure sont réalisées en surface (endommagement de surface) et en coupe transversale (observation de la zone de contact entre la bille et le dépôt).

Les débris d'usure récupérés sur la piste d'usure sont observés au MEB après avoir été déposés sur une pastille adhésive conductrice en carbone.

Analyse chimique dans le contact et du troisième corps

Des analyses chimiques à la microsonde de Castaing (WDS) et par analyse de dispersion d'énergie (EDS) au MEB sur les pistes, après des essais continus ou interrompus, permettent de mettre en évidence la formation d'oxydes sur la piste. La nature des débris est également déterminée par analyse EDS.

Mesures de la dureté du troisième corps

Après observation de la zone de contact au MEB, des essais de nanoindentation sont menés sur le troisième corps afin d'en évaluer la dureté.

Chapitre III

Elaboration de dépôts composites par projection plasma

Sommaire

1. Choix des matériaux et des procédés pour l'élaboration de dépôts composites.....	62
2. Elaboration de dépôts composites à structure particulière.....	63
2.1. Etude microstructurale des dépôts composites co-projetés	63
2.1.1. Microstructure des dépôts	63
2.1.2. Nature des phases oxydées.....	65
2.2. Influence des paramètres de projection sur la microstructure.....	66
2.2.1. Influence du mode d'injection des poudres	66
2.2.2. Influence de la granulométrie de la poudre	68
2.2.3. Influence de la position des injecteurs.....	68
2.2.3.1. Sur la morphologie du dépôt	70
2.2.3.2. Sur la morphologie des particules d'alumine	71
2.2.4. Influence du débit de poudre d'alumine	72
2.2.5. Conclusion.....	73
2.3. Sélection de dépôts composites pour l'étude tribologique.....	74
2.3.1. Microstructures des dépôts composites choisis	74
2.3.2. Propriétés mécaniques locales des dépôts composites choisis	76
2.3.2.1. Essais de nanoindentation	76
2.3.2.2. Discussion	79
3. Elaboration de dépôts composites à structure lamellaire.....	80
3.1. Choix des conditions de projection et des paramètres de l'étude.....	81
3.2. Etude microstructurale des dépôts composites nitrurés	82
3.2.1. Microstructure des dépôts	82
3.2.2. Nature des phases nitrurées	84
3.2.3. Discussion	86
3.3. Influence des paramètres de projection sur le processus de nitruration	87
3.3.1. Influence de la pression.....	88
3.3.2. Influence de l'azote en tant que gaz plasmagène.....	88
3.3.3. Influence de la granulométrie	88
3.3.4. Influence de la distance de projection	88
3.3.5. Discussion	88
3.4. Sélection de dépôts composites pour l'étude tribologique.....	90
3.4.1. Microstructures des dépôts composites choisis	90
3.4.2. Propriétés mécaniques locales des dépôts composites choisis	92
3.4.2.1. Essais de nanoindentation	92
3.4.2.2. Discussion	93
4. Conclusion	94

La construction d'un dépôt élaboré par projection plasma s'opère par empilement de lamelles étalées et solidifiées. Le matériau ainsi obtenu présente une microstructure particulière, riche en défauts (pores, particules non fondues, rugosité de surface, ...), du fait d'un empilement imparfait des particules. La morphologie et les propriétés des dépôts dépendent de nombreux paramètres expérimentaux (gaz plasmagène, mode d'injection des poudres, ...). Notamment, lorsque le matériau projeté sous forme de poudre présente une réactivité avec l'environnement gazeux, des réactions chimiques entre le matériau à l'état liquide et l'atmosphère de l'enceinte de projection peuvent survenir. Le revêtement, composite, est alors constitué de phases de compositions différentes de celle du matériau d'apport (oxydes, nitrures, ...) et dont la microstructure peut être très fine.

Ce procédé offre donc la possibilité, en jouant sur les paramètres de projection, d'élaborer des revêtements avec une grande variété de compositions et de microstructures. Cela permet ainsi d'élargir les applications des dépôts projetés plasma.

Dans ce chapitre, sont présentées (§ 2.1 et 3.2) les microstructures de deux types de dépôts composites élaborés par projection plasma réactive : sous air atmosphérique, mode APS (§ 2) et sous azote à pression atmosphérique et en surpression, modes RPS et HPRPS (§ 3). Dans le cas des dépôts réalisés en APS, l'influence des paramètres de projection et d'injection sur la microstructure a été dégagée (§ 2.2). Pour les dépôts obtenus en utilisant les modes RPS et HPRPS, le lien entre certains paramètres de projection et le mécanisme de nitruration et a fortiori sur la microstructure a également pu être établi (§ 3.3).

A partir de ces résultats, des dépôts projetés plasma présentant des microstructures différentes ont été choisis pour étudier leurs caractéristiques tribologiques (§ 2.3 et 3.4) et mettre en évidence le rôle de la microstructure sur la résistance à l'usure des dépôts projetés plasma dans les chapitres suivants (chapitres IV et V).

Les phases formées in situ au sein de ces dépôts et leurs propriétés mécaniques ont été plus particulièrement étudiées, notamment à une échelle fine, à l'aide de la technique de nanoindentation couplée à la microscopie à force atomique (§ 2.3.2 et § 3.4.2).

1. Choix des matériaux et des procédés pour l'élaboration de dépôts composites

Le procédé de projection plasma est un procédé souple, aussi bien pour le choix des matériaux que pour celui des conditions expérimentales. Par rapport aux procédés de métallurgie des poudres, il permet d'élaborer des matériaux originaux avec différentes microstructures, autorisant ainsi une large palette d'applications, notamment pour l'emploi de revêtements composites (cf. chapitre I, § 1.2).

Cette étude s'intéresse plus particulièrement aux applications tribologiques de dépôts projetés plasma. Son objectif est de développer des revêtements composites résistant à l'usure par projection plasma et d'établir un lien entre leurs mécanismes d'usure et leur microstructure. En effet, du fait de leur élaboration, ces dépôts présentent des microstructures complexes avec des défauts et des phases de taille submicronique dont les propriétés vont influencer sur le comportement tribologique (cf. chapitre I, § 2.2.3).

Pour la réalisation de différents revêtements composites, la ténacité et la ductilité d'alliages métalliques constituant la matrice ont été associées à l'excellente résistance à l'usure des céramiques constituant les renforts. Plusieurs critères ont dicté la sélection des matériaux de cette étude.

Tout d'abord, les matériaux de revêtement (alliage et céramique) doivent se trouver sous la forme de poudres projetables. Ensuite, sont envisagés plusieurs types de renforcement pour les matrices métalliques. L'élaboration d'un revêtement par projection plasma peut s'accompagner de réactions chimiques entre le matériau à l'état liquide et son environnement gazeux (cf. chapitre I, § 1.3.5). Le revêtement, composite, est alors constitué de plusieurs phases formées in situ, c'est-à-dire au sein du revêtement au cours de la projection. Ces phases peuvent présenter une microstructure très fine. La réactivité des alliages métalliques avec l'atmosphère de l'enceinte de projection se trouve donc être un critère majeur afin d'élaborer diverses microstructures composées de phases dites endogènes. Le choix s'est porté sur deux modes de projection faisant intervenir des environnements de gaz réactifs différents, la projection plasma sous air atmosphérique (APS) et la projection plasma réactive sous azote à pression atmosphérique (RPS) et en surpression (HPRPS). Les procédés d'élaboration définis, les alliages métalliques ont été sélectionnés en fonction de leur réactivité avec l'atmosphère de l'enceinte de projection et de leurs propriétés. Pour le mode APS, il s'agit d'un alliage de bronze d'aluminium (CuAlFe), couramment utilisé pour des applications tribologiques du fait de sa bonne résistance à l'usure [PRA04] [VAN06]. De plus, les éléments composant l'alliage (aluminium, cuivre et fer) pourront s'oxyder au contact de l'air atmosphérique pour créer des phases endogènes. Dans le cas du mode RPS, sera étudiée l'élaboration de dépôts composites à base d'un alliage de titane (TA6V). Cet alliage est très employé dans des industries de pointe (telles que l'aéronautique) pour sa faible densité, sa bonne résistance à la corrosion mais il présente de faibles propriétés tribologiques [PON02]. De nombreuses études traitent de la fabrication de revêtements composites à base de titane nitruré par projection plasma réactive et de leurs propriétés tribologiques [ZHAO02] [FEN04] [GAL06]. Cependant, peu d'auteurs se sont intéressés aux mécanismes d'usure de ces dépôts composites qui présentent une structure lamellaire du fait de la nitruration de certaines lamelles. Pour ces deux types de dépôts projetés plasma, l'influence des renforts endogènes créés (oxydes pour le mode APS et nitrures pour le mode RPS) sur le comportement tribologique des dépôts pourra être ainsi étudiée.

Dans le cas du mode APS, une autre voie de renfort a également été choisie pour l'alliage de bronze d'aluminium : il s'agit de l'ajout de particules d'alumine au sein de la matrice (renforts exogènes). L'alumine, matériau généralement inerte et de faible coût, est largement utilisé en renfort, quelque soit la matrice [JOU92]. Il est en effet primordial de maîtriser

l'interface matrice/renfort du composite, afin d'éviter, d'une part, la formation d'un produit de réaction fragilisant et d'obtenir, d'autre part, une bonne cohésion entre la matrice et le renfort [SYE04]. Les dépôts réalisés en APS seront principalement à structure particulaire et l'influence des particules d'alumine sur leur comportement tribologique pourra être évaluée.

A partir de ces critères d'élaboration, différents types de dépôts composites projetés plasma ont été réalisés (Tableau III. 1). Ils se distinguent par leur composition et leur morphologie : particulaire pour les dépôts à base de bronze d'aluminium et lamellaire pour les dépôts à base d'alliage de titane. L'étude tribologique de ces dépôts sera présentée dans le chapitre IV afin de pouvoir proposer dans le chapitre V leurs mécanismes d'usure.

Mode de projection plasma	APS (sous air atmosphérique)	RPS (sous azote atmosphérique)	HPRPS (sous azote en surpression)
Matrice	Bronze d'aluminium CuAlFe	Alliage de titane Ti-6Al-4V (TA6V)	
Renforts <i>exogène</i> <i>endogène</i>	Alumine Oxyde	/ Nitrure	

Tableau III. 1 : Composition des dépôts composites élaborés par projection plasma

2. Elaboration de dépôts composites à structure particulaire

Des dépôts composites de bronze d'aluminium renforcés par des particules d'alumine ont été élaborés par projection plasma sous air atmosphérique en faisant varier certaines conditions de projection (granulométrie de la poudre de bronze d'aluminium, débit de poudre d'alumine, mode d'injection). Dans un premier temps, des observations métallographiques et des analyses sur l'ensemble des dépôts ont été entreprises pour étudier leur microstructure et leur composition (§ 2.1). Ensuite, afin d'optimiser les conditions d'élaboration de ces dépôts, le rôle de certains paramètres de projection sur la qualité des dépôts a été examiné (§ 2.2), en particulier le mode d'injection des poudres (projection d'un mélange de poudres ou projection des poudres simultanément, § 2.2.1) et la granulométrie de la poudre de bronze d'aluminium (§ 2.2.2). Dans le cas de dépôts composites réalisés par co-projection, l'influence de la position des injecteurs sur la morphologie des dépôts et celle des particules d'alumine a été évaluée (§ 2.2.3). Un paramètre de projection essentiel pour la réalisation de dépôt composite bronze d'aluminium/alumine, à savoir le débit de poudre d'alumine, a été plus particulièrement étudié afin d'obtenir une proportion suffisante d'alumine au sein du dépôt pour améliorer les propriétés de la matrice (§ 2.2.4). Enfin, des dépôts avec des microstructures particulières (§ 2.3.1) ont été sélectionnés pour l'étude tribologique qui sera développée dans le chapitre IV, et ceci afin de déterminer l'influence de la microstructure sur les mécanismes d'usure des ces dépôts (chapitre V). Ces dépôts présentant des microstructures complexes, une étude de leurs propriétés mécaniques à l'échelle locale a également été menée (§ 2.3.2).

2.1. Etude microstructurale des dépôts composites co-projetés

2.1.1. Microstructure des dépôts

Les observations au MEB en contraste chimique (Figure III. 1a) de l'ensemble des dépôts composites projetés, associées à des analyses en microsonde (Figure III. 2) montrent qu'ils

sont composés de particules d'alumine (en gris foncé) dispersées au sein d'une matrice de bronze d'aluminium (en gris clair). Ces dépôts semblent denses avec une faible porosité et bien adhérents au substrat. A plus fort grossissement (Figure III. 1b), des phases, autres que les particules de renfort exogènes (alumine), sont mises en évidence. Il s'agit de phases oxydées (endogènes) provenant de l'oxydation de la poudre de bronze d'aluminium au cours de la projection. Elles se présentent, soit sous la forme de particules arrondies (oxydes globulaires) de 10 microns de largeur au maximum, soit sous la forme de liserés d'épaisseur de l'ordre du micron, situés entre deux lamelles de bronze d'aluminium (oxydes interlamellaires). Il est également à noter la présence de particules d'alumine à l'état fondu (alumine lamellaire).

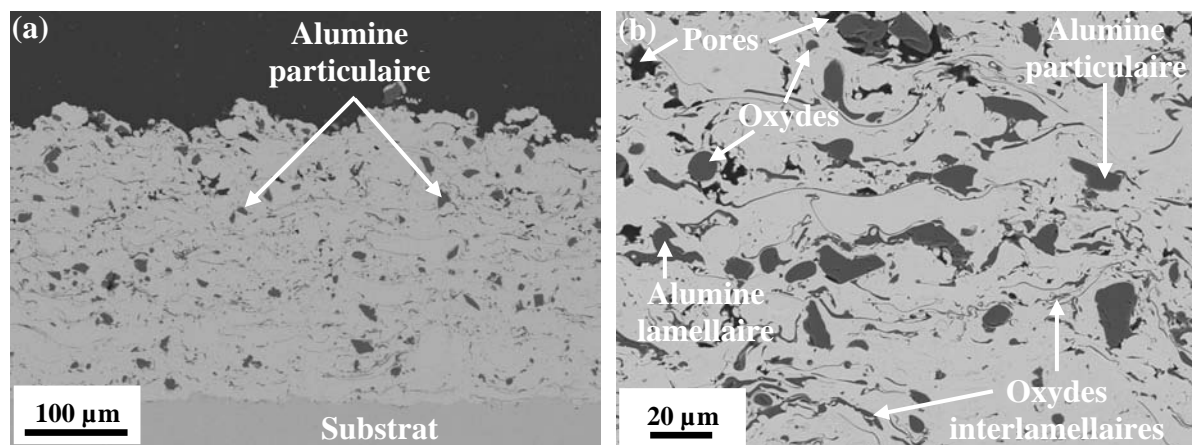


Figure III. 1 : Images MEB (contraste chimique) d'un dépôt composite bronze d'aluminium/alumine en coupe, (a) à faible grossissement et (b) à fort grossissement

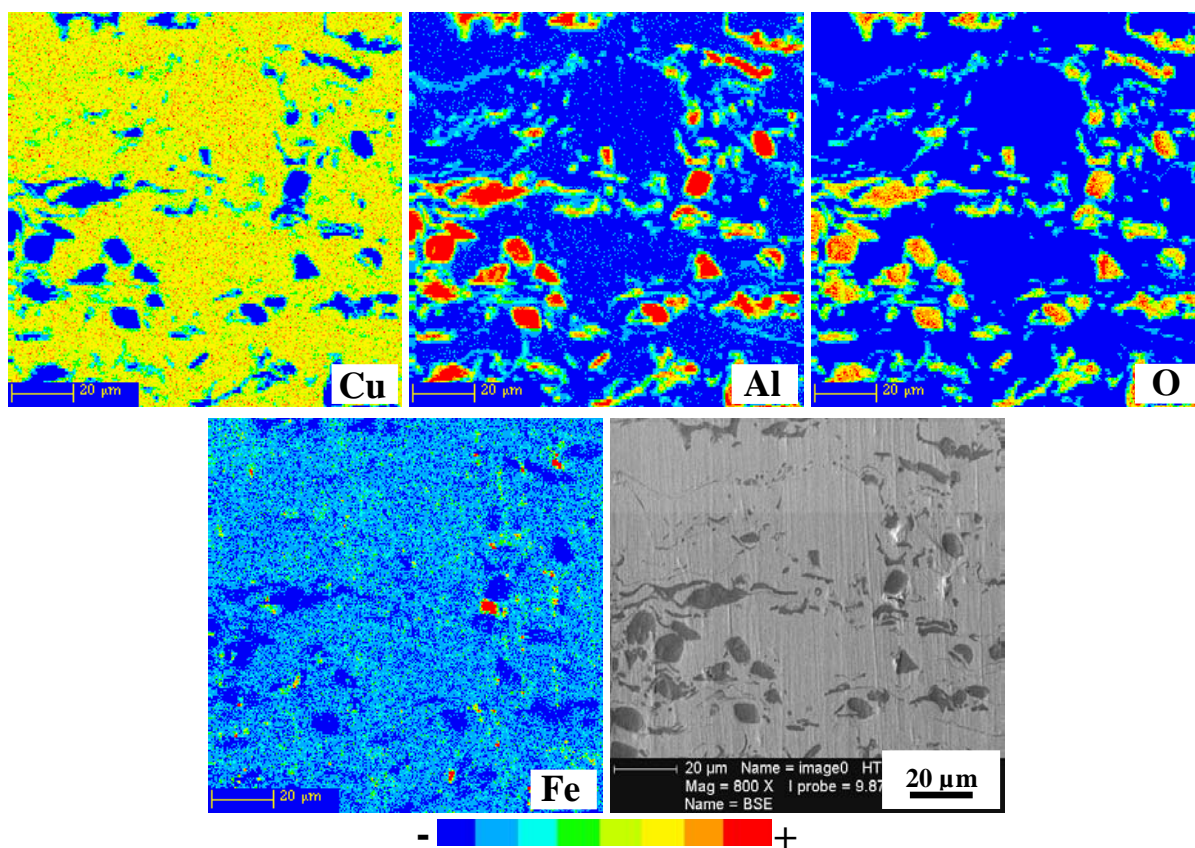


Figure III. 2 : Cartographies X d'un dépôt composite bronze d'aluminium/alumine (éléments Cu, Al, Fe et O) et image électronique correspondante

2.1.2. Nature des phases oxydées

Les oxydes dans les dépôts composites projetés se présentent sous deux formes : interlamellaires et globulaires. Ces derniers ont été analysés par WDS et EDS à la microsonde de Castaing. Les cartographies X (Figure III. 3) et le profil de concentration des principaux éléments (Figure III. 4) révèlent qu'ils sont principalement constitués d'oxyde d'aluminium.

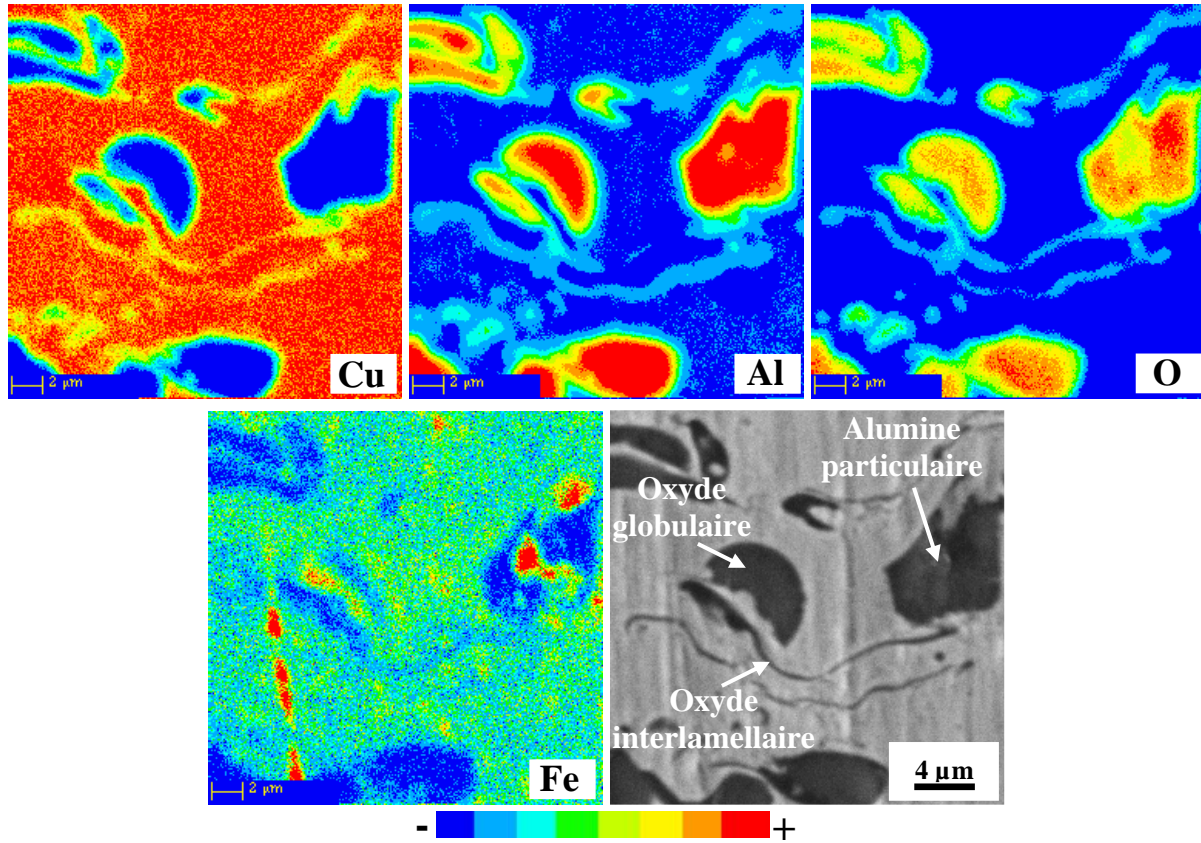


Figure III. 3 : Cartographies X d'un oxyde globulaire (éléments Cu, Al, Fe et O) et image électronique correspondante

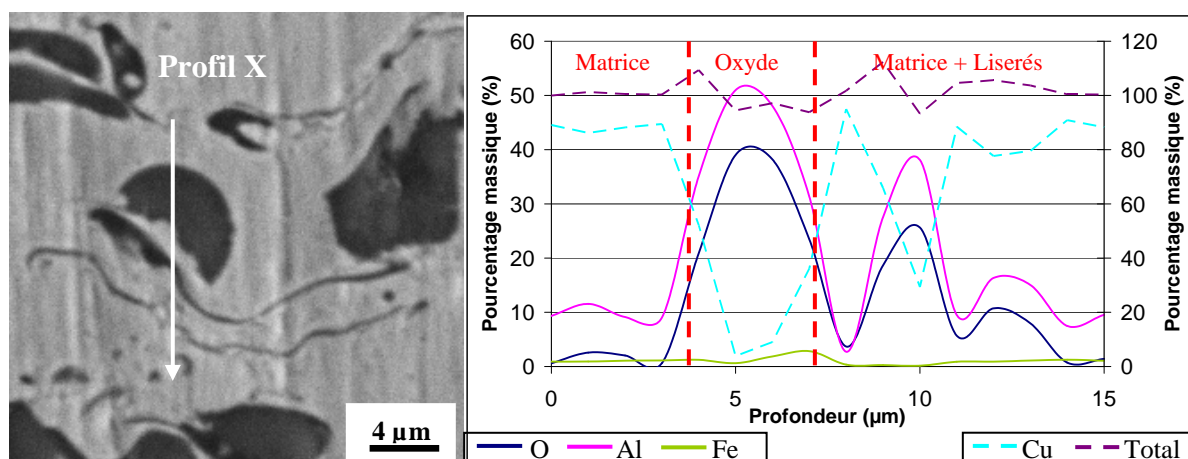


Figure III. 4 : Image MEB d'un oxyde globulaire (contraste topographique) et profils X correspondants

Cependant, ces analyses ne permettent pas de statuer sur la nature de ces oxydes du fait de leur petite taille, plus particulièrement dans le cas des oxydes interlamellaires (taille inférieure

à la zone d'interaction du faisceau d'électrons de la microsonde qui est au minimum d' $1\text{ }\mu\text{m}^3$). Une analyse par diffraction X (Figure III. 5) sur la surface d'un dépôt composite projeté a été réalisée pour identifier la composition de ces oxydes. En comparant avec les analyses par diffraction X déjà menées sur les matériaux d'apport (bronze d'aluminium et alumine, cf. chapitre II, § 1.1), la mise en évidence d'une phase cristalline de composition Al_2O_3 et de structure monoclinique ($\text{m-Al}_2\text{O}_3$) paraît correspondre aux phases endogènes (oxydes) dans le dépôt composite (Figure III. 5). Néanmoins, la faible teneur d'oxyde dans le dépôt empêche une identification précise. Une étude plus fine par microscopie électronique à transmission serait nécessaire pour confirmer l'analyse par diffraction X.

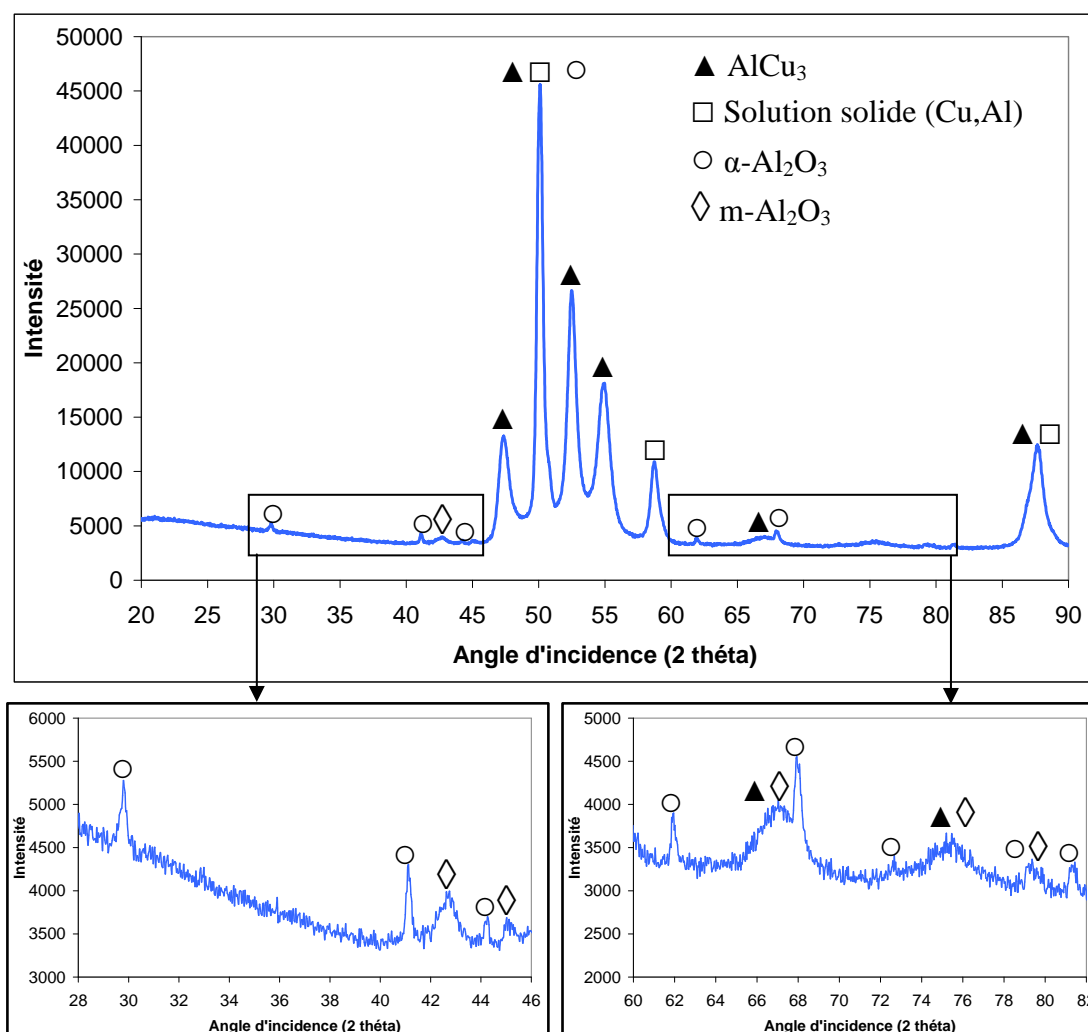


Figure III. 5 : *Diffractogramme d'un dépôt composite bronze d'aluminium/alumine*

2.2. Influence des paramètres de projection sur la microstructure

2.2.1. Influence du mode d'injection des poudres

La poudre de bronze d'aluminium avec deux granulométries différentes ($[-53 + 11\text{ }\mu\text{m}]$ et $[-125 + 45\text{ }\mu\text{m}]$) a été mélangée avec de l'alumine fine $[-22 + 5\text{ }\mu\text{m}]$, préalablement à la projection (mélange de poudres projeté via un injecteur) et au cours de la projection (poudres co-projetées via 2 injecteurs séparés). Les mélanges de poudres (choix de deux pourcentages massiques d'alumine, 20% et 40%) ont été réalisés à l'aide d'un mélangeur de type « Turbula® » pendant 2 heures (cf. annexe 2).

Les cartographies réalisées au MEB sur toute l'épaisseur des dépôts composites obtenus avec ces deux modes d'injection ont révélé une proportion et une répartition différentes des particules d'alumine au sein du dépôt (Figure III. 6). Un rendement en alumine faible (par rapport au pourcentage massique d'alumine dans le mélange) et une répartition assez hétérogène des particules d'alumine (phases en gris foncé) sont constatés pour les dépôts obtenus par projection d'un mélange de poudres (Figure III. 6a). En revanche, les dépôts composites élaborés par co-projection (Figure III. 6b) montrent une proportion assez élevée et une répartition relativement homogène de l'alumine (phases en gris foncé) au sein de la matrice de bronze d'aluminium.

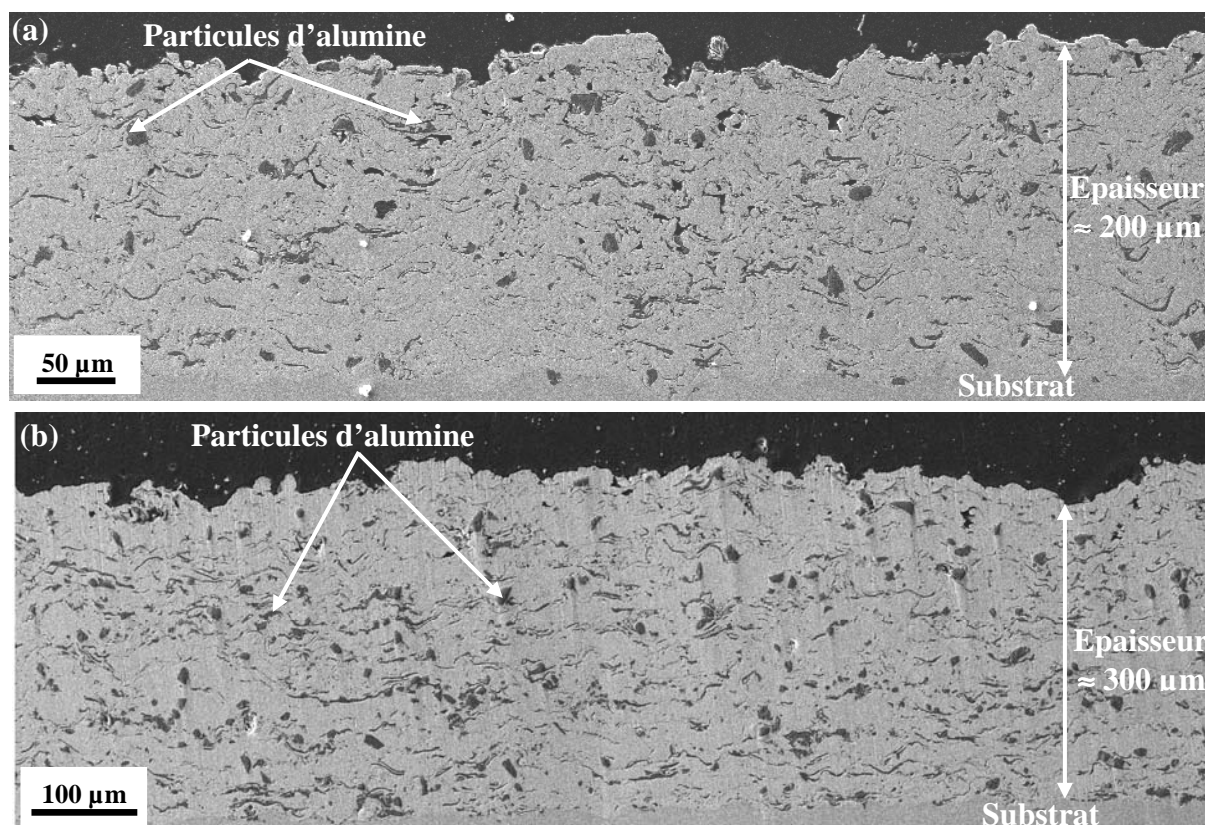


Figure III. 6 : Cartographies au MEB (contraste topographique) de dépôts composites réalisés par (a) projection d'un mélange de poudres (40% massique d'alumine dans le mélange) et (b) co-projection

La répartition hétérogène des particules d'alumine dans le cas de la projection de poudres mélangées peut s'expliquer par la différence de densité entre l'alumine (3,9) et le bronze d'aluminium (7,6) et par leurs différentes granulométries, entraînant une hétérogénéité du mélange, même après passage dans le mélangeur. De plus, lors de la projection du mélange de poudres, la ségrégation des particules peut être accentuée par les différentes propriétés thermiques et physiques des constituants des mélanges [SHA06].

Dans le cas de la projection des poudres via deux injecteurs séparés, le choix des paramètres de projection pour chaque poudre (débit de gaz porteur, débit de poudre, position des injecteurs, ...) donne la possibilité de maîtriser la composition du dépôt. Le procédé de co-projection permet donc d'améliorer considérablement la répartition des particules de renfort au sein du dépôt, par rapport à la projection de mélange de poudres. Il permet aussi d'augmenter leur proportion au sein du dépôt. La projection de poudres composites aurait pu être envisagée pour réaliser ces dépôts composites. Néanmoins, les procédés de fabrication de ce type de poudres, complexes et onéreux, sont des limitations à leur emploi [SYE04].

2.2.2. Influence de la granulométrie de la poudre

Lors de la réalisation de dépôts composites à partir d'un mélange de poudres, l'influence de la granulométrie de la poudre de bronze d'aluminium (deux granulométries : $[-53 + 11 \mu\text{m}]$ et $[-125 + 45 \mu\text{m}]$) sur la qualité des dépôts a été étudiée par microscopie optique (Figure III. 7). Le dépôt obtenu avec la poudre la plus grossière présente un plus grand nombre de pores, de particules infondues et une rugosité de surface plus élevée (Figure III. 7a) que le dépôt réalisé à partir de la poudre fine (Figure III. 7b).

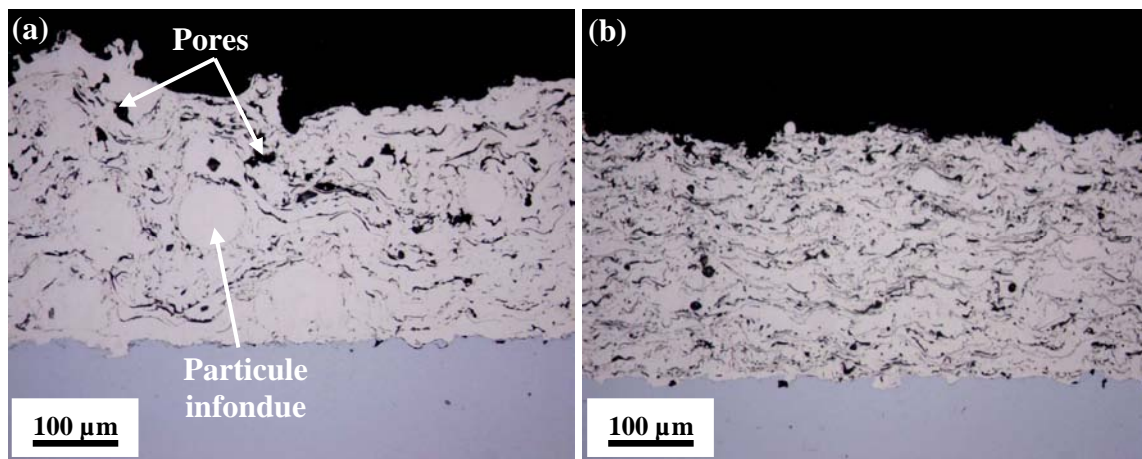


Figure III. 7 : Influence de la granulométrie de la poudre utilisée sur la qualité des dépôts
(a) $[-125 + 45 \mu\text{m}]$ et (b) $[-53 + 11 \mu\text{m}]$

Ces observations permettent d'évaluer la qualité du chauffage des particules par le plasma. En règle générale, l'utilisation d'une poudre fine limite la formation de pores au sein du dépôt grâce à un meilleur chauffage et étalement des particules. En effet, un plasma chauffe et accélère moins une grosse particule qu'une petite [BEA03]. La grosse particule s'étalera alors moins et créera plus de pores. Un empilement de telles particules générera alors un dépôt à forte rugosité de surface.

Dans des applications tribologiques, des dépôts poreux peuvent être avantageux, notamment en régime lubrifié où les pores permettent une rétention du lubrifiant et améliorent ainsi le comportement tribologique des matériaux, tels que les coussinets en bronze poreux imbibés d'huile [NEL95] [VEL06]. Néanmoins, la présence de particules infondues et la rugosité de surface importante du dépôt peut avoir un rôle néfaste sur la résistance à l'usure des dépôts (création de débris de taille importante). De plus, le choix de créer des renforts in situ au sein de la matrice par projection de poudres sous air atmosphérique (§ 1) incite à travailler avec des particules fines pour améliorer les processus d'oxydation [SYE04].

A partir de ces critères, l'utilisation de la poudre fine de bronze d'aluminium a été retenue pour l'élaboration des dépôts composites par le procédé de co-projection, préféré à la projection d'un mélange de poudres (§ 2.2.1).

2.2.3. Influence de la position des injecteurs

Dans le procédé de co-projection, les poudres sont projetées localement dans le jet de plasma via deux injecteurs. La géométrie et la position de ces injecteurs de poudre ainsi que la taille des particules et leur vitesse contrôlent la trajectoire de ces particules dans le jet de plasma et donc leur accélération et leur chauffage [WANG04]. Dans la plupart des cas, les injecteurs sont positionnés perpendiculairement au jet de plasma [FAU00] [SYE04].

Les deux injecteurs de poudre ont la même géométrie et ont un diamètre de 1,5 mm. La position des injecteurs de poudre a été étudiée pour définir les conditions de co-projection optimales pour la réalisation de dépôts composites particuliers bronze d'aluminium renforcés par de l'alumine. Les injecteurs ont été placés perpendiculairement au jet de plasma et dans quatre positions différentes sur la torche plasma (Tableau III. 2 et Figure III. 8). Dans le cas de la dernière position (Figure III. 8d), l'angle de 20° entre l'axe médian des injecteurs et la direction de déplacement de la torche est la conséquence de la présence de buses de refroidissement, qui empêchent le positionnement des injecteurs parallèlement au sens de déplacement de la torche plasma. De plus, la géométrie du porte-injecteur permettant de mettre les injecteurs côte à côte impose une distance de 7 mm entre l'injecteur de bronze et la surface de l'anode, alors que la distance est de 6 mm pour les autres configurations. Ce porte-injecteur offre également la possibilité de faire varier la distance entre l'injecteur d'alumine et la surface de l'anode de 22,5 à 33 mm.

Figure	Angle injecteur/injecteur	Angle axe médian des injecteurs/direction de déplacement de la torche	Distance injecteur/anode (mm)	
			Bronze	alumine
Figure III. 8a	180°	180°	6	6
Figure III. 8b	30°	90°	6	6
Figure III. 8c	30°	180°	6	6
Figure III. 8d	0°	20°	7	22,5 ou 33

Tableau III. 2 : Positions des injecteurs de poudre sur la torche plasma en co-projection

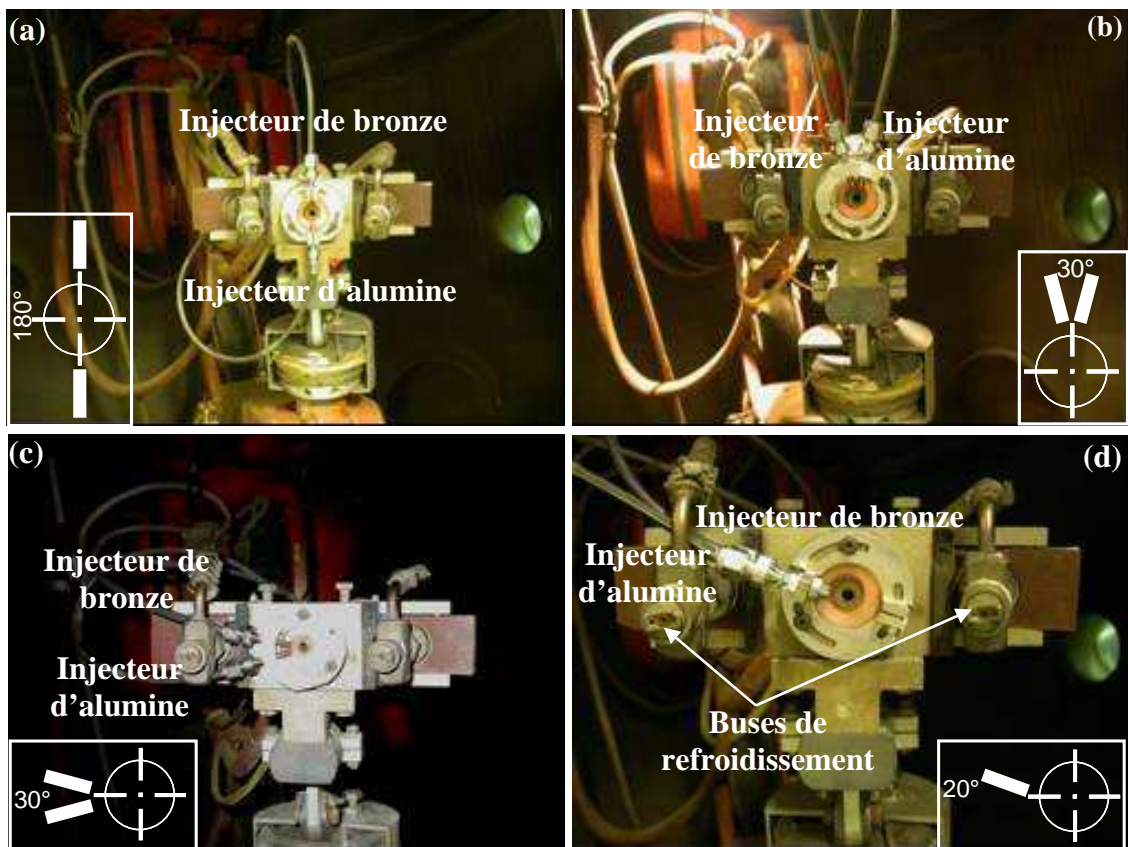


Figure III. 8 : Positions des injecteurs de poudre sur la torche plasma en co-projection

Des observations au microscope optique des dépôts réalisés avec ces différentes positions d'injecteurs et les mêmes paramètres de projection (Tableau III. 3) ont permis de sélectionner la configuration à utiliser pour obtenir la microstructure particulière voulue (§ 1).

<i>Paramètres de projection</i>	<i>Bronze d'aluminium</i> [-53 + 11 μm]	<i>Alumine</i> [-22 + 10 μm]
<i>Gaz plasmagènes (l.min⁻¹)</i>	Ar=54, H ₂ =9	
<i>Intensité (A)</i>	500	
<i>Tension (V)</i>	72	
<i>Distance de projection (mm)</i>	120	
<i>Débit de poudre (g.min⁻¹)</i>	28,5	10,4
<i>Débit de gaz porteur (l.min⁻¹)</i>	Ar = 3	Ar = 3,4
<i>Diamètre de l'injecteur de poudre (mm)</i>	1,5	
<i>Position des injecteurs</i>	Figure III. 8a, 8b, 8c et 8d	
<i>Nombre de passes de projection</i>	10	

Tableau III. 3 : Paramètres de projection des dépôts composites co-projetés pour les quatre positions d'injecteurs

2.2.3.1. Sur la morphologie du dépôt

Sur les quatre dépôts projetés plasma réalisés avec ces positions d'injecteurs de poudre, l'un des dépôts présente une structure multicouche de période d'environ 20 microns, alternant une couche de bronze d'aluminium (en clair) et une couche d'alumine (en noir) (Figure III. 9a). Le nombre de couches d'alumine (ou de bronze d'aluminium) correspond au nombre de passes de la torche plasma lors de la projection, c'est-à-dire 10 passes. Les deux dépôts obtenus avec les injecteurs formant un angle de 30° montrent une structure mixte lamellaire et particulière, l'alumine étant sous forme fondue (lamelle) principalement et non fondue (particule) (Figure III. 9b et 9c).

Le dépôt réalisé avec la configuration des injecteurs côte à côte (distance maximale entre eux) montre également une structure mixte particulière et lamellaire (Figure III. 9d). Cependant, le caractère lamellaire est attribué, ici, à l'oxydation du bronze d'aluminium au cours de la projection formant de fins oxydes interlamellaires (abordée dans le § 2.1.2). L'alumine projetée est sous forme majoritairement non fondue.

Pour les mêmes conditions de projection, les différentes microstructures des dépôts composites observées montrent que la trajectoire des particules des deux matériaux varie suivant la position des injecteurs et que ces particules subissent donc un traitement thermique différent.

La configuration des injecteurs utilisée pour la suite de l'étude est celle où les injecteurs sont positionnés côte à côte (Figure III. 8d). Cette configuration permet de réaliser des dépôts composites principalement à structure particulière (Figure III. 9d).

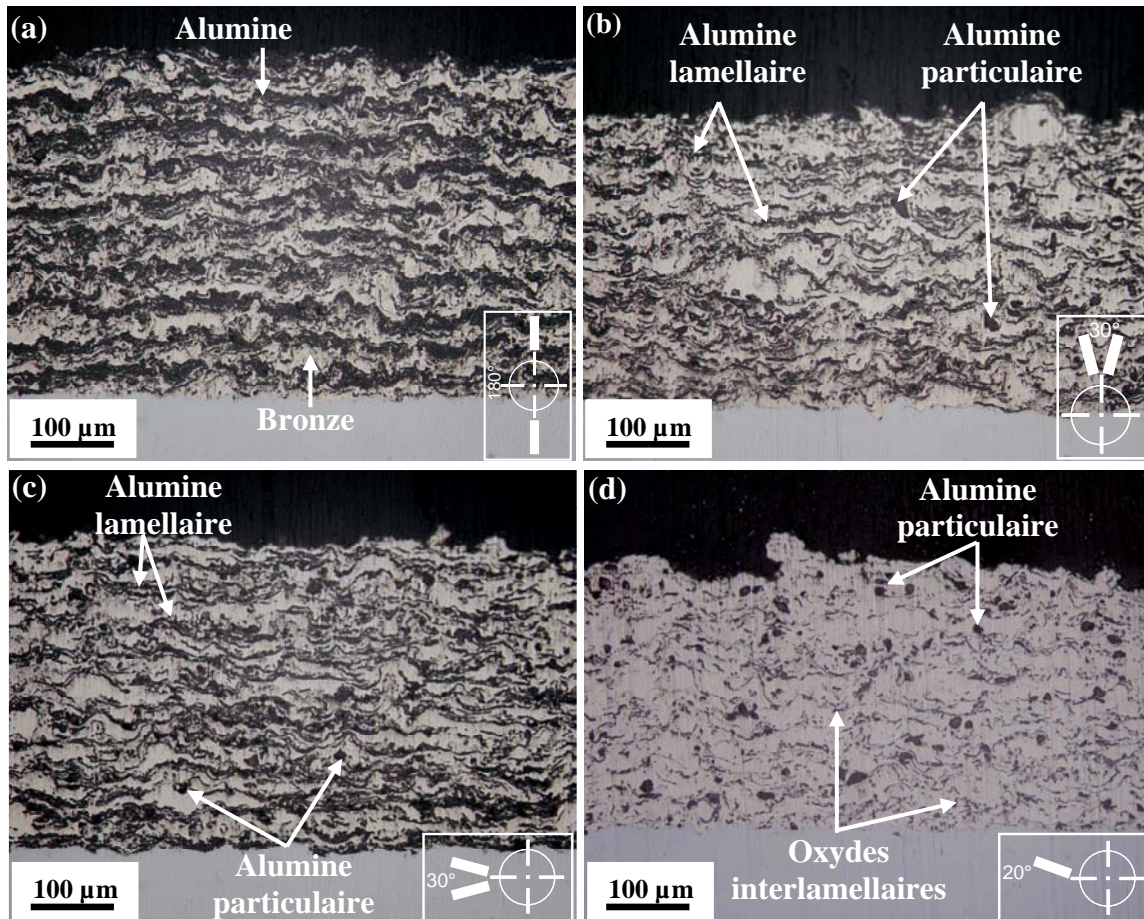


Figure III. 9 : Structure des dépôts composites suivant la position des injecteurs de poudre

2.2.3.2. Sur la morphologie des particules d'alumine

Pour avoir deux niveaux de chauffage de la poudre d'alumine, la distance entre les injecteurs a été variée : distance minimale de 22,5 mm quand les injecteurs se touchent et distance maximale de 33 mm quand l'injecteur d'alumine est en butée du porte-injecteur (Figure III. 10).

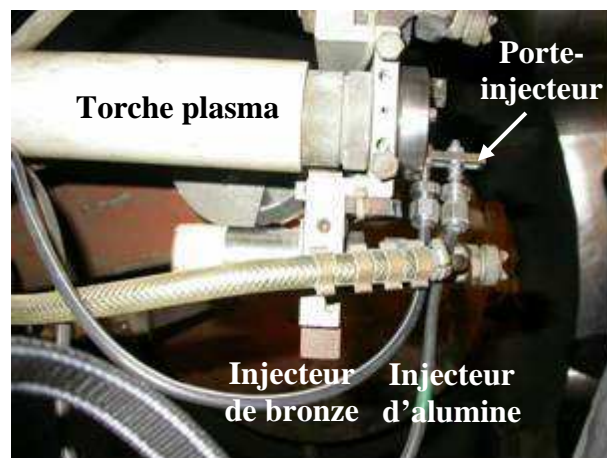


Figure III. 10 : Position des injecteurs pour la réalisation de dépôts composites particuliers (distance minimale de 22,5 mm)

Pour les conditions de projection définies Tableau III. 3, les dépôts composites obtenus avec ces deux distances d'injecteurs présentent une microstructure différente (Figure III. 11). Pour le dépôt réalisé avec la distance minimale entre les injecteurs de poudre (22,5 mm), la poudre d'alumine a été injectée dans une partie plus chaude du dard plasma et les particules d'alumine se sont déposées pour partie à l'état fondu (lamellaire) et pour partie à l'état non fondu (particulaire) (Figure III. 11a). Le dépôt obtenu avec l'injecteur d'alumine en butée (distance de 33 mm) contient principalement des particules d'alumine à l'état non fondu (Figure III. 11b).

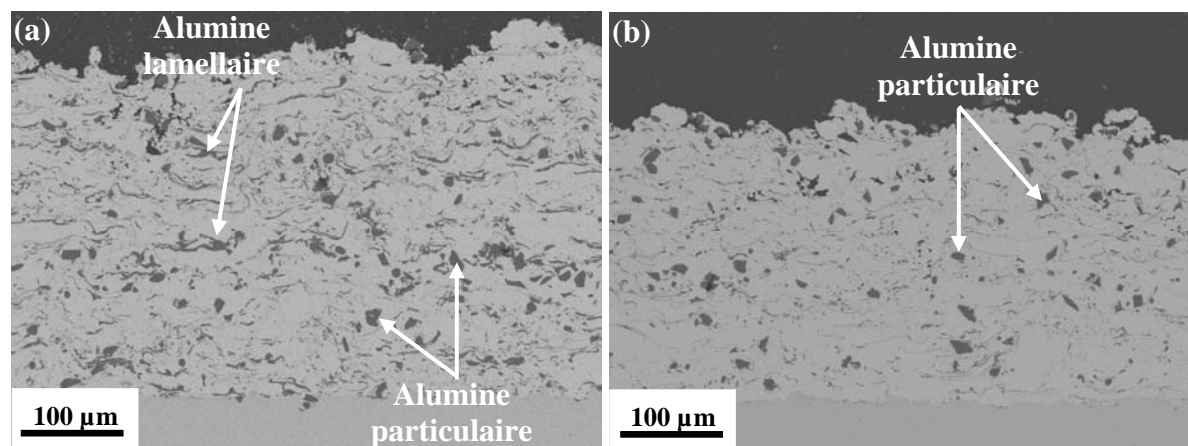


Figure III. 11 : Influence de la position de l'injecteur d'alumine sur le chauffage de la poudre d'alumine

Une étude préliminaire sur la résistance à l'usure de ces deux types de dépôts a été menée pour déterminer l'influence de l'alumine lamellaire. Les essais de type « pion-disque », qui permettent de comparer ces deux microstructures, n'ont pas révélé d'influence de premier ordre sur la résistance à l'usure des dépôts contenant de l'alumine lamellaire.

2.2.4. Influence du débit de poudre d'alumine

Afin de renforcer la matrice avec une teneur en alumine suffisante pour avoir une influence sur les propriétés tribologiques des dépôts composites, différents débits de poudre d'alumine ont été essayés avec des conditions de projection identiques (Tableau III. 4).

<i>Paramètres de projection</i>	<i>Bronze d'aluminium</i> [-53 + 11 µm]	<i>Alumine</i> [-22 + 10 µm]
<i>Gaz plasmagènes (l.min⁻¹)</i>	Ar=54, H ₂ =9	
<i>Intensité (A)</i>	500	
<i>Tension (V)</i>	72	
<i>Distance de projection (mm)</i>	120	
<i>Débit de poudre (g.min⁻¹)</i>	28,5	1,6 – 5,9 - 10,4 – 16,6
<i>Débit de gaz porteur (l.min⁻¹)</i>	Ar = 3	Ar = 3,4
<i>Diamètre de l'injecteur de poudre (mm)</i>	1,5	
<i>Position des injecteurs</i>	Figure III. 8d	
<i>Nombre de passes de projection</i>	10	

Tableau III. 4 : Paramètres de projection des dépôts composites co-projetés réalisés avec différents débits d'alumine

Les observations au microscope optique des quatre dépôts montrent des teneurs en alumine (particules de couleur grise) différentes. Pour les faibles débits d'alumine ($1,6$ et $5,9 \text{ g.min}^{-1}$), la proportion d'alumine au sein de la matrice est faible, ce qui indique qu'une faible quantité de particule d'alumine a réussi à pénétrer dans le jet plasma.

La vitesse d'injection des particules, régie ici principalement par le débit de poudre d'alumine (les autres paramètres étant constants), n'est pas suffisante pour permettre une trajectoire moyenne des particules optimale, c'est-à-dire, lorsque les particules pénètrent dans le jet plasma et sont véhiculées le long de la zone la plus chaude du plasma [WANG04]. Dans le cas d'une trajectoire moyenne des particules optimale, le rendement du dépôt est maximal.

Une étude tribologique préliminaire avec un essai de frottement de type « pion-disque » a montré un comportement tribologique identique pour les deux dépôts à faible débit d'alumine et une meilleure résistance à l'usure dans le cas des deux autres dépôts. Cet essai laisse présager une influence de la proportion d'alumine sur les propriétés tribologiques des dépôts.

Avec les paramètres de projection choisis pour cette étude, un débit de la poudre d'alumine minimal est donc nécessaire (ici, $10,4 \text{ g.min}^{-1}$) pour obtenir un dépôt composite suffisamment chargé en particules de renfort.

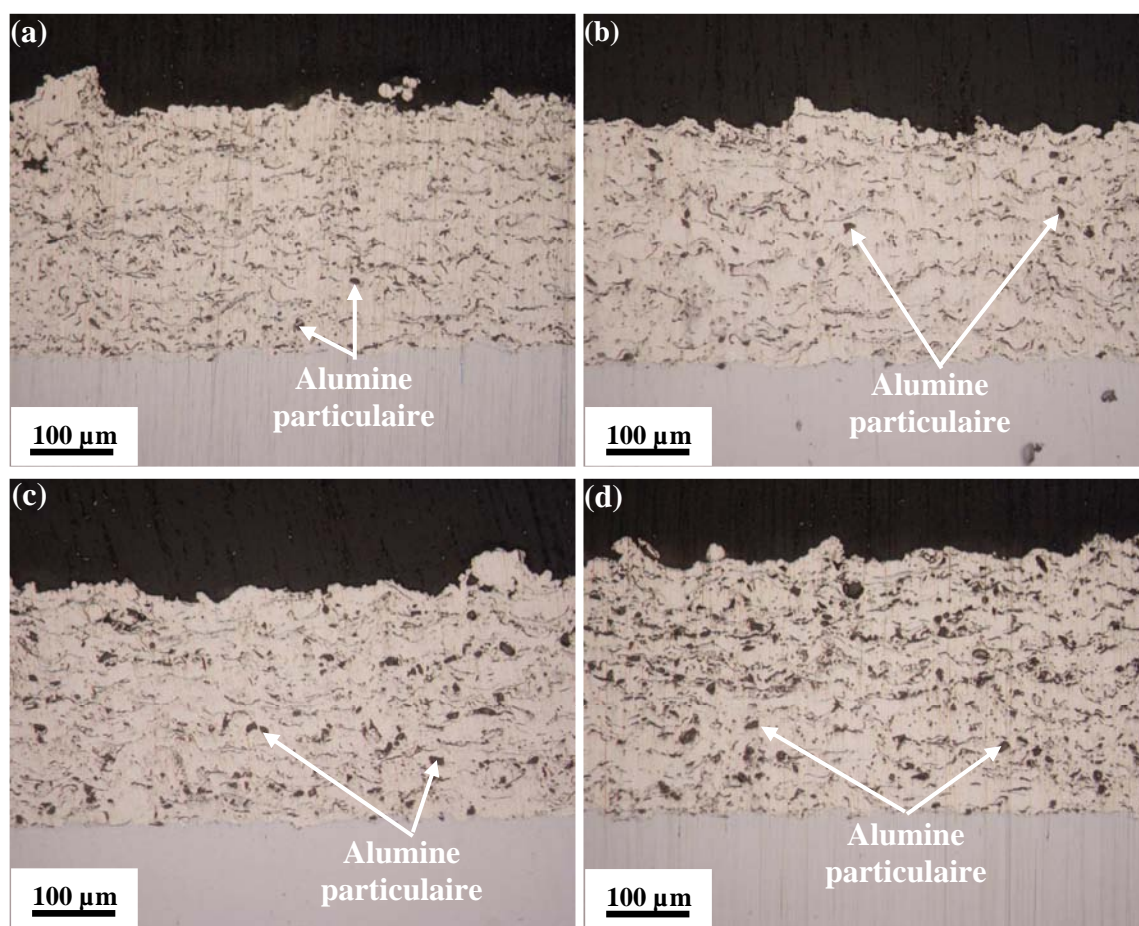


Figure III. 12 : Influence du débit d'alumine sur la proportion d'alumine au sein de la matrice, (a) $1,6 \text{ g.min}^{-1}$ (b) $5,9 \text{ g.min}^{-1}$ (c) $10,4 \text{ g.min}^{-1}$ (d) $16,7 \text{ g.min}^{-1}$

2.2.5. Conclusion

L'étude de l'influence de certains paramètres de projection et d'injection (§ 2.2) sur la qualité des dépôts a été réalisée afin de choisir des paramètres optimisés pour l'élaboration de ces dépôts composites bronze d'aluminium/alumine.

Il a ainsi été possible de faire le lien entre certains paramètres de projection et la microstructure des dépôts composites :

- contrairement à la projection d'un mélange de poudres, la co-projection de poudres via deux injecteurs permet d'obtenir une répartition hétérogène des particules de renfort au sein du dépôt en des proportions plus élevées (§ 2.2.1) ;
- l'utilisation d'une poudre de bronze d'aluminium de granulométrie fine est préférable pour limiter la présence de particules infondues et de pores ainsi que pour améliorer les processus d'oxydation au cours de la projection afin de créer des renforts in situ au sein du dépôt (§ 2.2.2) ;
- dans le cas des matériaux et des paramètres de projection associés utilisés, une configuration des injecteurs permettant de réaliser des dépôts composites co-projetés, principalement à structure particulaire, a été définie (Figure III. 8d) (§ 2.2.3.1) ;
- cette configuration des injecteurs permet de faire varier la morphologie des particules de renfort (particulaire et lamellaire) en jouant sur le chauffage de la poudre d'alumine (§ 2.2.3.2) ;
- avec les paramètres de projection choisis pour cette étude, il est nécessaire de travailler avec un débit de la poudre d'alumine assez élevé pour obtenir un dépôt composite suffisamment chargé en particules de renfort (§ 2.2.4).

Ces différents résultats vont servir à la sélection des dépôts composites pour l'étude tribologique (§ 2.3).

2.3.Sélection de dépôts composites pour l'étude tribologique

Après optimisation des paramètres de projection et d'injection (§ 2.2), deux types de dépôts composites élaborés par co-projection sous air atmosphérique ont été choisis pour l'étude tribologique (exposée dans le chapitre IV). Le choix s'est porté sur deux dépôts avec des microstructures différentes, présentées dans le § 2.3.1, afin d'étudier l'influence de plusieurs paramètres microstructuraux (proportion de renforts, porosité, ...) sur leur comportement tribologique. La complexité de leur microstructure, mise en évidence dans le § 2.1, nécessite une étude de leurs propriétés mécaniques à une échelle locale, du fait de la présence de fines phases qui peuvent affecter les propriétés tribologiques de ces dépôts composites projetés plasma (§ 2.3.2).

2.3.1. Microstructures des dépôts composites choisis

Les dépôts sélectionnés, obtenus par co-projection de la poudre de bronze d'aluminium la plus fine et de la poudre d'alumine, ont été réalisés avec la configuration des injecteurs cote à cote définie dans le paragraphe 2.2.3.1.

Ils se distinguent par leur proportion en alumine (due à deux débits différents de la poudre d'alumine) et seront désignés par les noms APS 1 (Figure III. 13a) et APS 2 pour le dépôt le plus chargé en alumine (Figure III. 13b). Ces dépôts obtenus avec l'injecteur d'alumine en butée (distance de 33 mm) contiennent principalement des particules d'alumine à l'état non fondu. La distance entre les deux injecteurs a été choisie à partir des résultats d'une étude tribologique préliminaire qui n'indiquent pas d'influence de premier ordre sur la résistance à l'usure des dépôts contenant de l'alumine lamellaire (§ 2.2.3.2).

Leurs caractéristiques microstructurales déterminées par analyse d'images (cf. chapitre II, § 3.2.2) sont indiquées dans le Tableau III. 5.

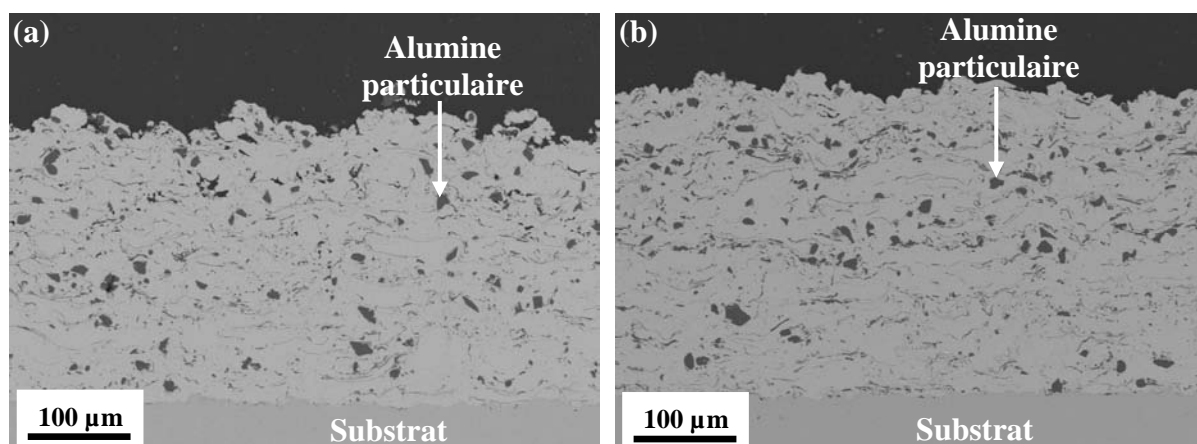


Figure III. 13 : Images MEB (contraste topographique) en coupe des dépôts composites bronze d'aluminium/alumine choisis pour l'étude tribologique, (a) APS 1 et (b) APS 2

Dépôt	Taux d'alumine (%)		Taux de porosité (%)		Taux d'oxyde (%)
	dépôt	$\frac{\text{partie supérieure}}{\text{partie inférieure}}$	dépôt	$\frac{\text{partie supérieure}}{\text{partie inférieure}}$	
APS 1	$3,8 \pm 0,4$	$3,7 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,3$
		$3,9 \pm 0,4$		$0,5 \pm 0,1$	
APS 2	$6,6 \pm 0,7$	$8,4 \pm 0,8$	$1,2 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$
		$4,7 \pm 0,5$		$0,2 \pm 0,1$	

Tableau III. 5 : Caractéristiques des dépôts composites choisis pour l'étude tribologique

Pour le dépôt APS 2, une hétérogénéité de la répartition des particules d'alumine au sein de la matrice est observée. Celles-ci sont concentrées dans la partie supérieure du dépôt sur environ 150 µm d'épaisseur. De par la configuration des injecteurs choisie pour réaliser ces dépôts particuliers (Figure III. 10), il a été constaté, à plusieurs reprises, l'obturation partielle ou complète de l'injecteur de poudre d'alumine par un fin dépôt de bronze d'aluminium, due à la projection précédente. Pour s'affranchir de ce problème, un nettoyage de l'injecteur avant toute projection a été mis en place. Un oubli du nettoyage de l'injecteur avant la réalisation du dépôt APS 2 est certainement la cause de cette hétérogénéité qui semble indiquer que l'injecteur se serait débouché complètement en milieu de projection, sous l'effet du débit de poudre d'alumine assez élevé. Sans cet incident dont la conséquence n'a été connue que lors de l'étude microstructurale (expliquant pourquoi la projection n'a pas été recommencée), il est facilement envisageable d'avoir une répartition homogène et une proportion élevée de particules d'alumine sur toute l'épaisseur du dépôt, identiques à celles observées dans la partie supérieure du dépôt APS 2. Cette constatation justifie la détermination du taux d'alumine dans les deux parties des dépôts (Tableau III. 5). Pour le dépôt APS 1, les valeurs du taux d'alumine quasi identiques dans les deux parties indiquent une homogénéité de la répartition des particules d'alumine sur toute l'épaisseur du dépôt (3,8%). La répartition hétérogène des particules d'alumine dans le dépôt APS 2 est, quant à elle, confirmée, les valeurs étant très différentes (8,4% et 4,7% dans la partie inférieure).

Le traitement des images MEB des deux dépôts a également indiqué un plus fort taux de porosité au sommet des deux dépôts, habituellement constaté dans le cas de projection plasma. En effet, en début de projection, l'étalement des particules est meilleur et l'arrivée de nouvelles particules entraîne la densification des couches précédentes. En revanche, le taux de porosité sur l'ensemble du dépôt est sensiblement voisin pour les deux dépôts (autour de 1,5%).

Le taux d'oxyde (globulaire et interlamellaire) est également proche pour les deux dépôts (entre 2,2% et 2,5%).

L'étude tribologique des ces deux dépôts (chapitres IV et V) va permettre d'étudier le rôle de la présence d'alumine particulaire et sa proportion au sein de la matrice de bronze d'aluminium sur la résistance à l'usure des dépôts, ainsi que celui des autres paramètres microstructuraux (oxydes, porosité).

Les conditions de projection de ces deux revêtements sont données dans le Tableau III. 6.

<i>Paramètres</i>	<i>Dépôt APS 1</i>	<i>Dépôt APS 2</i>
<i>Gaz plasmagènes (l.min⁻¹)</i>	Ar= 54, H ₂ = 9	
<i>Intensité (A)</i>	500	
<i>Tension (V)</i>	72	
<i>Distance de projection (mm)</i>	120	
<i>Vitesse de la torche (mm.s⁻¹)</i>	300	
<i>Pas du balayage de la torche (mm)</i>	5	
<i>Paramètres du refroidissement</i>		
<i>Nature du fluide</i>	Air	
<i>Pression (kPa)</i>	500 – 800 *	
<i>Section des buses (mm²)</i>	16	
<i>Distance buse/échantillon (mm)</i>	95	
<i>Débit de poudre (g.min⁻¹)</i>		
<i>Bronze d'aluminium</i>		28,5
<i>Alumine</i>	10,5	16,6
<i>Débit de gaz porteur (l.min⁻¹)</i>		
<i>Bronze d'aluminium</i>		Ar = 3
<i>Alumine</i>		Ar = 3,4
<i>Diamètre de l'injecteur de poudre (mm)</i>	1,5	
<i>Position des injecteurs</i>		
<i>Distance à l'axe de l'anode (mm)</i>	9	
<i>Distance à la surface de l'anode (mm) :</i>		
<i>- Bronze d'aluminium</i>	7	
<i>- Alumine</i>	33	
<i>Angle d'injection (°)</i>	90	
<i>Angle entre les injecteurs (°)</i>	0	
<i>Angle injecteurs/sens de déplacement de la torche (°)</i>	20	
<i>Nombre de passes de projection</i>	10	

* variation du réseau d'air comprimé du laboratoire (non contrôlée)

Tableau III. 6 : Paramètres de projection des dépôts composites APS 1 et APS 2

2.3.2. Propriétés mécaniques locales des dépôts composites choisis

2.3.2.1. Essais de nanoindentation

L'étude microstructurale (§ 2.1) a révélé une microstructure complexe des dépôts réalisés par co-projection sous air atmosphérique. La présence de fines phases oxydées qui peuvent jouer un rôle dans la résistance à l'usure des dépôts encourage à déterminer les propriétés mécaniques de chacune des phases du dépôt. Pour ce faire, la technique de nanoindentation

permettant de mesurer les propriétés mécaniques à une échelle locale, couplée à la microscopie à force atomique, a été employée (cf. chapitre II, § 3.3.2). Dans le cas de ces dépôts composites projetés, la microscopie à force atomique (AFM) se révèle être indispensable pour repérer les phases à analyser avant nanoindentation.

Dans un premier temps, la microstructure des dépôts composites APS 1 et APS 2 a été observée par AFM afin d'identifier toutes les phases constitutives du dépôt (Figure III. 14), à l'aide des observations au MEB déjà réalisées (§ 2.1.1). L'image obtenue en AFM représentant la topographie de l'échantillon, l'observation de celle d'un dépôt composite en coupe transversale polie (Figure III. 14b) révèle des propriétés mécaniques différentes des phases constituant le dépôt.

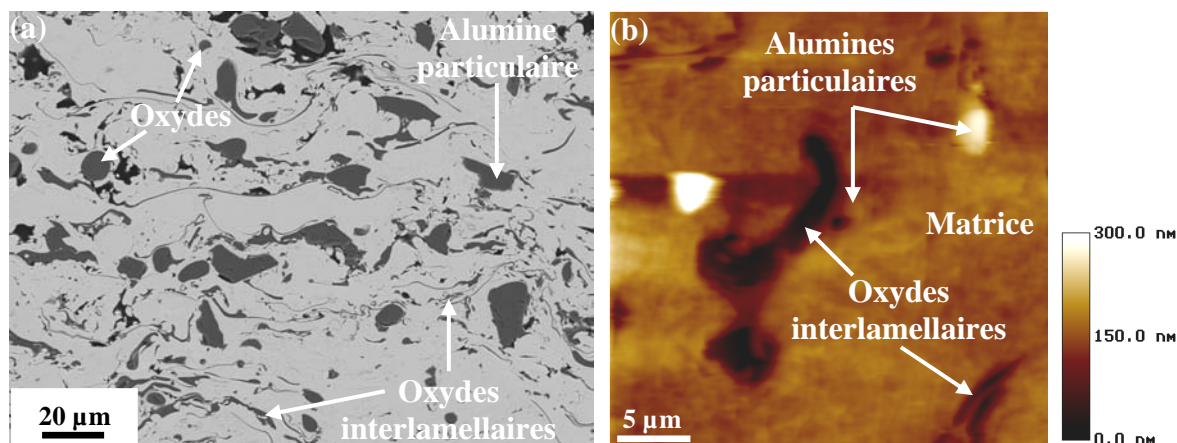


Figure III. 14 : Localisation des phases constituant un dépôt co-projeté à partir d'observation au MEB, (a) Image MEB (contraste chimique) et (b) Image AFM avec la pointe Berkovich, d'un dépôt en coupe

Après repérage des phases (matrice, particule d'alumine et oxyde), des essais de nanoindentation ont été menés (Figure III. 15) pour déterminer les propriétés mécaniques de chaque phase (Tableau III. 7). Les courbes « charge-décharge » associées à ces essais sont présentées dans la Figure III. 16. Pour les oxydes, seuls les essais de nanoindentation sur des oxydes interlamellaires sont montrés dans la Figure III. 15e car les propriétés mécaniques déterminées pour les oxydes globulaires se sont révélées identiques à celles des oxydes interlamellaires.

Les résultats de ces essais montrent que la matrice ductile de bronze d'aluminium (dureté de 4,8 GPa) est renforcée par deux types de renfort : les renforts endogènes (oxydes globulaires et lamellaires) d'une dureté de 10,3 GPa et les renforts exogènes (alumines particulaires) d'une dureté de 22,4 GPa.

La valeur de dureté de l'alumine particulaire donnée dans cette étude est proche de ce qui est rencontré dans la bibliographie [STO03] pour des mesures sur alumine massive.

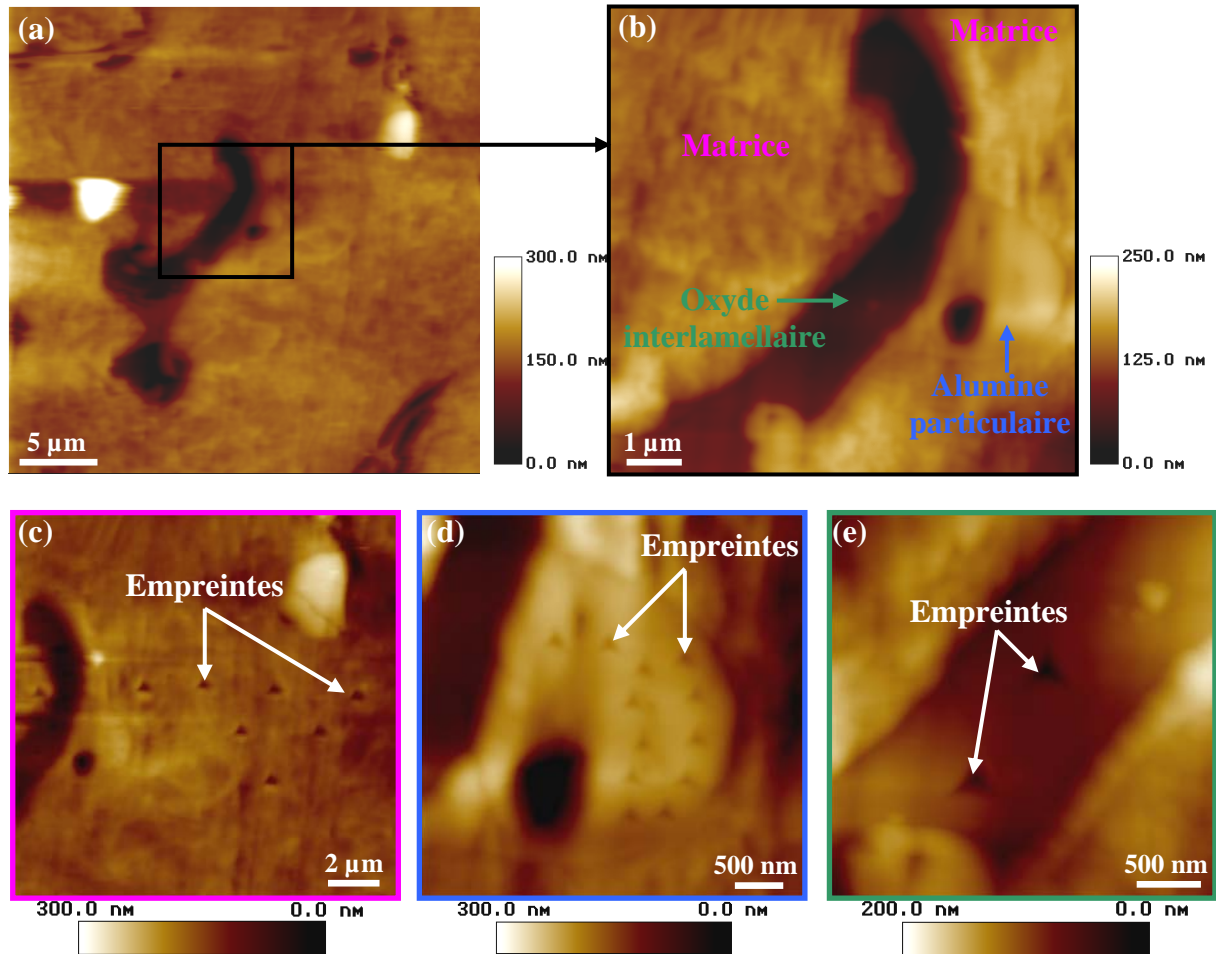


Figure III. 15 : Essais de nanoindentation sur un dépôt composite co-projeté, (a), (b) Images AFM avec la pointe Berkovich du dépôt avant essai et visualisation des empreintes dans chaque phase, (c) matrice, (d) alumine particulaire et (e) oxyde interlamellaire

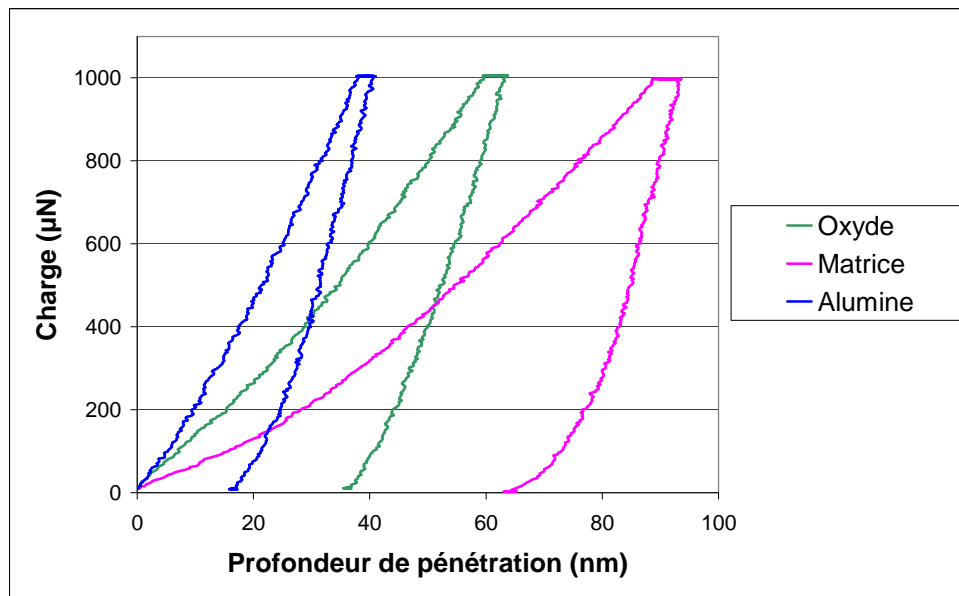


Figure III. 16 : Courbes « charge-décharge » consécutives aux essais de nanoindentation dans la matrice de bronze d'aluminium, les oxydes et l'alumine particulaire

<i>Phase</i>	<i>H (GPa)</i>	<i>Er (GPa)</i>
<i>Matrice</i>	$4,8 \pm 0,4$	$129,3 \pm 6,1$
<i>Oxyde</i>	$10,3 \pm 0,6$	$136,2 \pm 5,5$
<i>Alumine</i>	$22,4 \pm 1,3$	$234,8 \pm 14,5$

Tableau III. 7: Propriétés mécaniques (Dureté, *H* et Module d'Young Réduit, *Er*) des dépôts composites APS 1 et APS 2 déterminées par essai de nanoindentation

2.3.2.2. Discussion

La détermination des caractéristiques mécaniques de l'alumine particulaire s'est révélée difficile de par la forme, la taille ($[-22 + 5\mu\text{m}]$) et l'endommagement par le polissage mécanique des particules. Tous ces facteurs peuvent influencer sur la forme de l'empreinte d'indentation (Figure III. 17) et fausser les valeurs des propriétés mécaniques. L'imagerie AFM se révèle alors indispensable pour visualiser l'essai et pouvoir estimer sa validité.

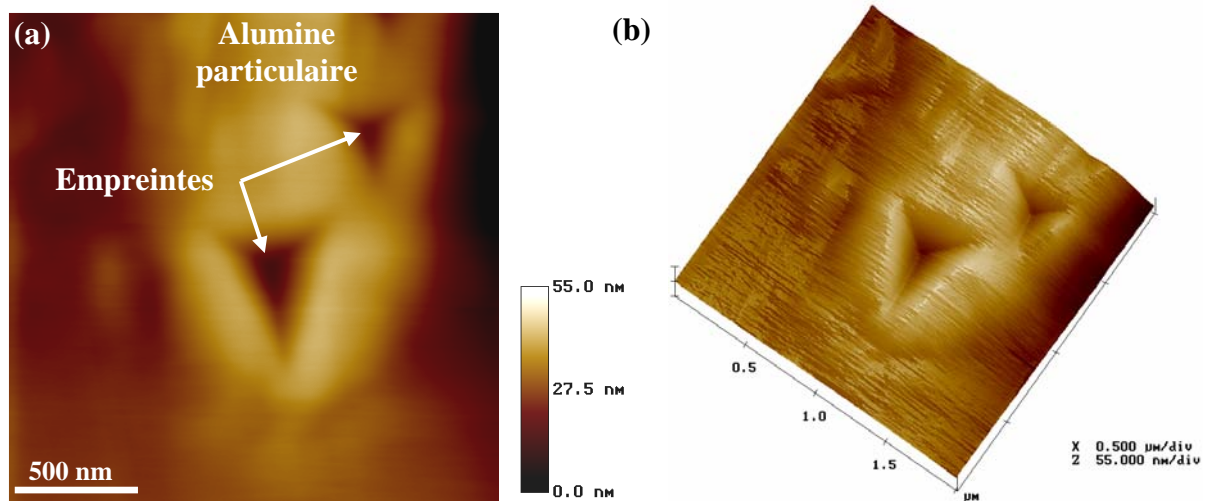


Figure III. 17 : Images AFM avec la pointe Berkovich d'empreintes dans une alumine particulaire, (a) vue selon (x,y) et (b) vue en perspective

Au cours des essais de nanoindentation sur la matrice de bronze d'aluminium, il a été observé un phénomène de « pile-up » (Figure III. 18), qui a lieu dans le cas des matériaux mous [BEE05] et qui se traduit par la présence d'un bourrelet autour de l'empreinte d'indentation. Ce phénomène n'est pas pris en compte dans le modèle d'Oliver et Pharr [OLI92] qui est utilisé dans cette étude pour le calcul des caractéristiques mécaniques. Cela entraîne une erreur sur la détermination de la dureté et du module d'Young réduit. En effet, dans ce cas, ce modèle sous-estime l'aire de contact, ce qui conduit à une surestimation des valeurs des caractéristiques mécaniques (*H* et *E_r*) [PHA98]. En conséquence, dans cette étude, les caractéristiques mécaniques de la matrice de bronze d'aluminium ont été surestimées.

Pour calculer les caractéristiques mécaniques réelles de matériaux ductiles présentant des phénomènes de « pile-up », des auteurs [BEE03] [SAH01] ont proposé une méthode fondée sur la mesure de l'empreinte d'indentation par imagerie AFM. La technique d'AFM accroît ici son importance parce qu'elle permet de calculer l'aire du « pile-up » en réalisant des images AFM et des profils de l'empreinte d'indentation et elle offre ainsi la possibilité de calculer l'aire de contact projetée réelle, nécessaire à la détermination de la dureté (cf. chapitre II, § 3.3.2).

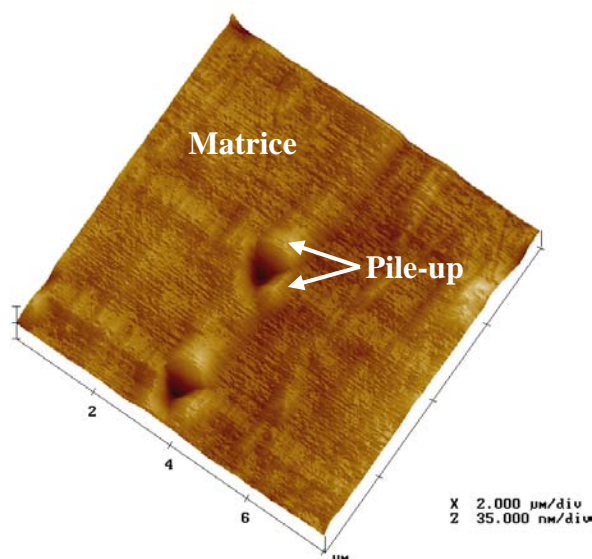


Figure III. 18 : Phénomène de « pile-up » autour d'une empreinte dans la matrice de bronze d'aluminium

L'étude microstructurale a révélé que les oxydes formés au cours de la projection étaient des oxydes d'aluminium et très certainement des phases cristallines de formule Al_2O_3 et de structure monoclinique (§ 2.1.2). Le dépôt composite est donc constitué de particules d'alumine exogènes (alumine particulaire) et endogènes (oxydes globulaires et interlamellaires). Lors des essais de nanoindentation sur ces deux types de renfort, une différence dans les propriétés mécaniques de ces phases a été mise en évidence. La dureté de l'alumine exogène est environ le double (22,4 GPa) de celle de l'alumine endogène (10,3 GPa). Les différences observées pour la dureté de ces deux phases, de même composition, pourraient s'expliquer par leur différente structure cristalline (hexagonale pour l'alumine exogène et monoclinique pour l'alumine endogène). Une étude par microscopie électronique à transmission de ces deux phases permettrait de vérifier cette hypothèse.

3. Elaboration de dépôts composites à structure lamellaire

Des dépôts ont été élaborés par projection plasma réactive sous azote à pression atmosphérique et en surpression (jusqu'à 250kPa), à partir de poudres de TA6V, afin d'obtenir différents revêtements composites d'alliage de titane renforcés par des phases nitrurées endogènes (cf. § 1).

La première partie de l'étude a consisté en la définition de paramètres de projection et d'étude pertinents pour la réalisation de ces dépôts composites (§ 3.1). Après élaboration des dépôts suivant ces conditions de projection, des observations métallographiques et des analyses sur l'ensemble des dépôts ont été entreprises pour étudier leur microstructure et leur composition (§ 3.2). Ensuite, afin d'optimiser les conditions d'élaboration de ces dépôts, le rôle des paramètres de projection définis dans le § 3.1 sur le processus de nitruration a été identifié (§ 3.3). Enfin, des dépôts avec des microstructures particulières (§ 3.4) ont été sélectionnés pour l'étude tribologique présentée dans le chapitre IV, afin de déterminer l'influence de la microstructure sur les mécanismes d'usure des ces dépôts (chapitre V). Ces dépôts présentant des microstructures complexes, une étude de leurs propriétés mécaniques à l'échelle locale a également été menée (§ 3.4.2).

3.1.Choix des conditions de projection et des paramètres de l'étude

Le choix des conditions de projection pour réaliser des revêtements par projection plasma réactive sous azote à différentes pressions a résulté de l'expérience acquise par le Centre des Matériaux (au sein de son Centre de Compétence en Procédés de Projection, C2P) dans le domaine de la projection plasma en surpression d'alumine [BEA03] et d'hydroxyapatite [GUIP*02] associée à l'examen des études publiées dans des revues scientifiques sur ce type de projection plasma.

Le choix du mélange plasmagène unique pour toutes les pressions étudiées s'avère être un paramètre majeur, celui-ci régissant le transfert d'énergie vers la particule (transferts thermique et cinétique). Un mélange Ar-H₂ de forte enthalpie, employé généralement lors de la réalisation de dépôts sous air atmosphérique (mode APS), a été écarté pour les projections en surpression, afin d'éviter le risque d'un endommagement de la torche par confinement du plasma au niveau de la tuyère. De plus, l'hydrogène plasmagène peut aussi être éventuellement à la source d'une réaction chimique avec l'azote de l'atmosphère de l'enceinte de projection. De même, un mélange plasmagène Ar-N₂, très souvent utilisé dans les études de projection réactive sous azote [LUG97] [BAC00] [GAL06] pourrait remplacer avantageusement le mélange Ar-H₂. Cependant, il n'est pas envisagé comme mélange applicable simultanément à la pression atmosphérique et en surpression, du fait de sa forte enthalpie et de possibles problèmes associés de surchauffe de la torche. En conséquence, et fort des résultats acquis par les projections en surpression [GUIP*02], il a été décidé d'utiliser un mélange Ar-He de plus faible enthalpie mais dont les caractéristiques liées au transfert de chaleur sont nettement améliorées lorsque l'on utilise la surpression, pour projeter les poudres de TA6V en mode RPS à différentes pressions. Ce choix permettra de statuer uniquement sur l'effet de la pression sur la nitruration de la poudre projetée (§ 3.3.1). Un mélange ternaire Ar-He-N₂ a également été utilisé pour apporter une première contribution de l'ajout d'azote dans le mélange plasmagène sur les revêtements réalisés (§ 3.3.2).

Des expériences publiées, utilisant la projection RPS sous azote, ont porté sur des dépôts de titane réalisés en maintenant le système substrat-dépôt à haute température, soit entre 720 et 920 °C en plasma d'arc soufflé [VAL00], soit à 1300°C en plasma RF [FUK98]. Dans cette étude, les échantillons seront refroidis à l'argon en cours de projection pour limiter les phénomènes de diffusion à haute température et pour évaluer uniquement la nitruration générée pendant la projection plasma.

Certains paramètres ont été variés afin d'étudier leur influence sur le phénomène de nitruration au cours de la projection. Deux granulométries de poudre d'alliage de titane ont été choisies afin de déterminer l'influence de la granulométrie sur le processus de nitruration (§ 3.3.3). De même, deux distances de projection (75 mm et 130 mm) ont été utilisées en vue d'examiner l'influence de ce paramètre sur le phénomène de nitruration et sur la qualité du dépôt (§ 3.3.4). Le Tableau III. 8 récapitule les principales conditions de projection pour la réalisation des dépôts composites à base de titane.

Atmosphère	Azote
Pression (kPa)	100, 150, 200, 250
Gaz plasmagènes (l.min⁻¹)	Ar= 50, He= 30 Ar= 50, He= 30, N ₂ = 2
Granulométrie de la poudre de TA6V	[-75 +45 µm] [-45 +25 µm]
Distance de projection (mm)	130, 75
Fluide de refroidissement	Argon

Tableau III. 8 : Conditions de projection et paramètres étudiés

3.2. Etude microstructurale des dépôts composites nitrurés

3.2.1. Microstructure des dépôts

Les dépôts composites à base titane obtenus par projection plasma réactive sous azote révèlent une microstructure lamellaire, avec la présence de deux types de lamelles répartis de façon hétérogène et correspondant à des taux de nitruration différents (Figure III. 19).

Les cartographies X d'un dépôt composite nitruré obtenues par microsonde de Castaing (Figure III. 20) permettent d'associer les lamelles les plus sombres aux lamelles nitrurées et celles claires à la matrice.

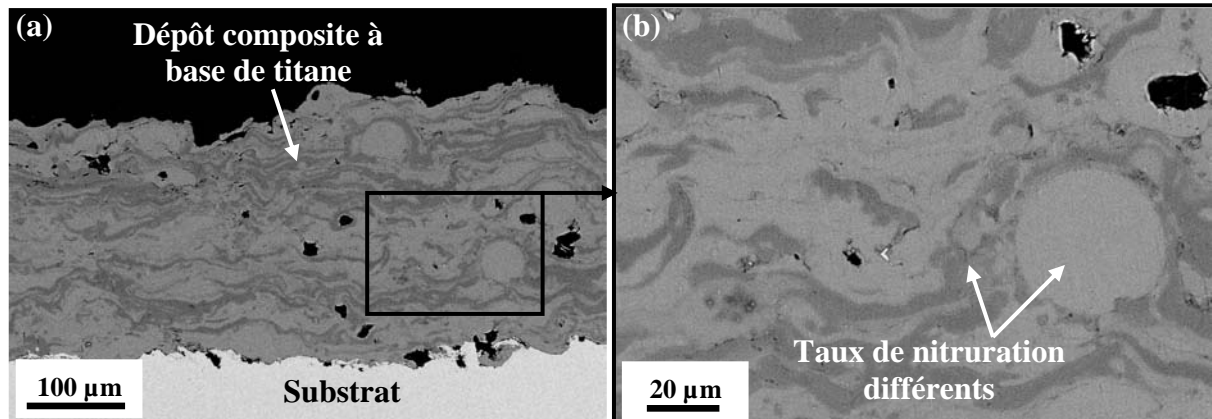


Figure III. 19 : Images MEB (contraste chimique) en coupe d'un dépôt composite de TA6V nitruré, (a) à faible grossissement et (b) à fort grossissement

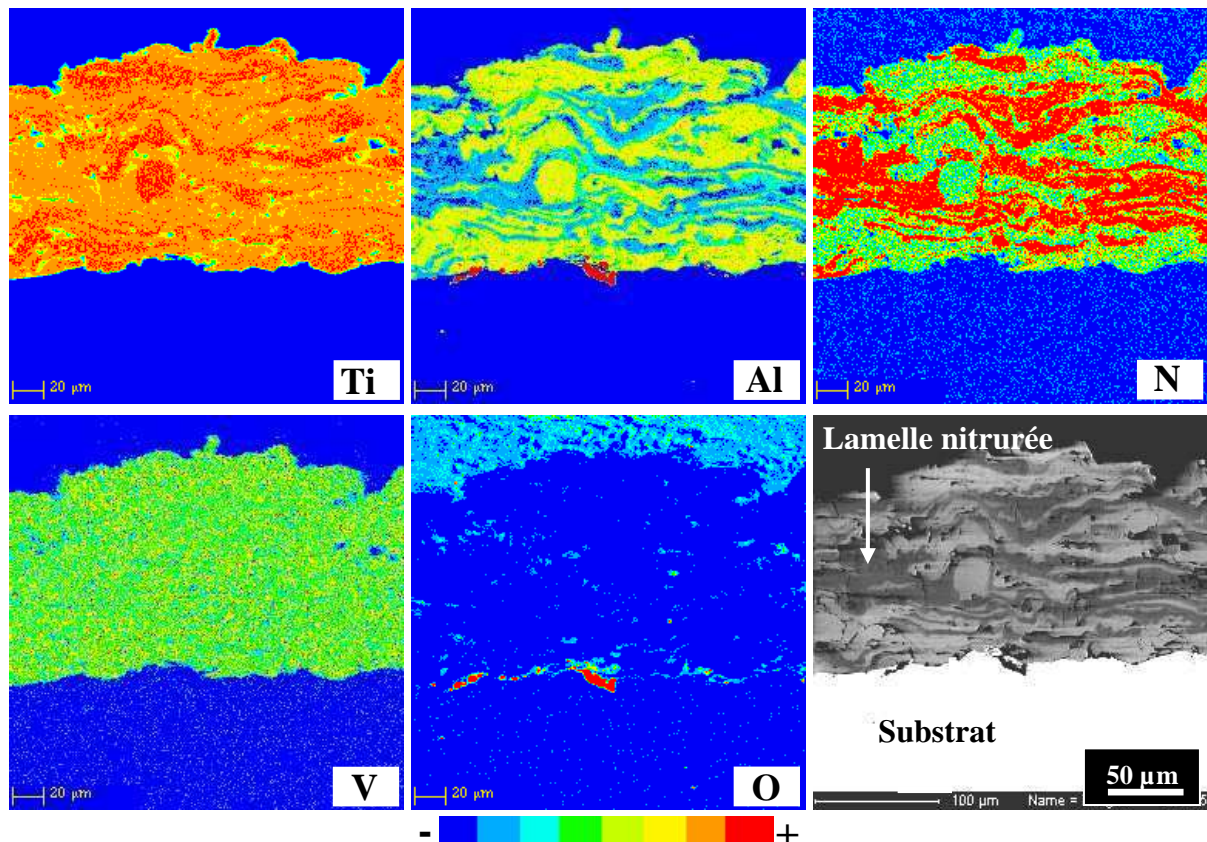


Figure III. 20 : Cartographies X d'un dépôt composite de TA6V nitruré (éléments Ti, Al, N, V et O) et image électronique correspondante

Après attaque chimique au réactif de « Kroll » (Figure III. 21), les lamelles nitrurées et la matrice réagissent différemment (Figure III. 21a et 21b): alors que la matrice est uniformément attaquée, les lamelles nitrurées révèlent une microstructure particulière. Dans certaines lamelles nitrurées, de nombreuses dendrites ramifiées sont visibles au sein d'une matrice attaquée (Figure III. 21c).

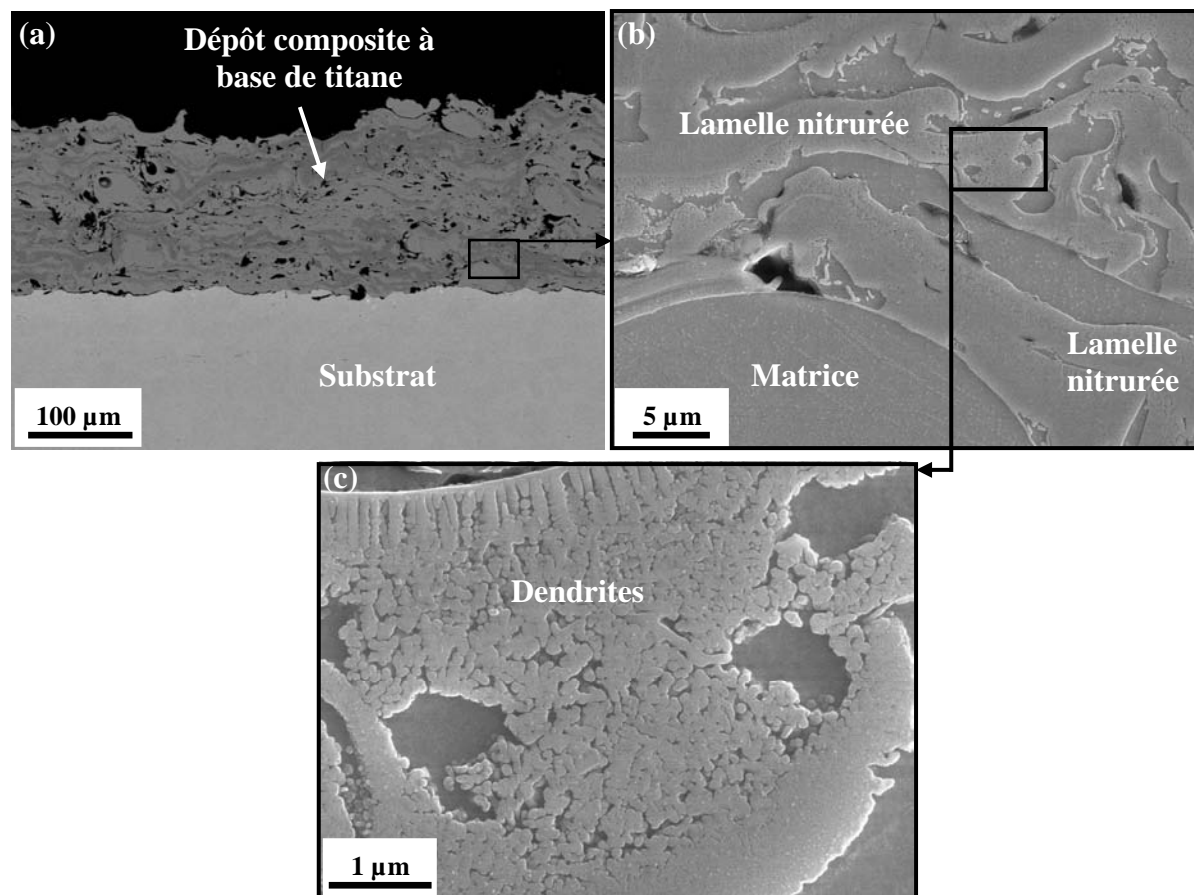


Figure III. 21 : Image MEB (contraste chimique) d'un dépôt composite nitruré attaqué par le réactif de « Kroll », (a) à faible grandissement et (b), (c) fort grandissement

La répartition hétérogène des lamelles nitrurées au sein de la matrice traduit une nitruration hétérogène des particules au cours de la projection (cf. chapitre I, § 1.3.5.2), qui conduit à une répartition lamellaire de l'azote.

Un profil de concentration réalisé à la microsonde (Figure III. 22) confirme cette répartition hétérogène des lamelles nitrurées, en montrant des pics de concentration en azote correspondant à des lamelles nitrurées et à des lamelles peu ou pas nitrurées. En effet, certaines lamelles claires (de matrice) contiennent un faible pourcentage d'azote ; cela laisse supposer la présence d'azote dissous au sein de ces lamelles, déjà observé lors de la projection d'une poudre de TA6V à pression réduite [ZHAO02]. Cette analyse permet également de montrer qu'au sein des lamelles nitrurées, la répartition de l'azote est quasi homogène et non périphérique, indiquant une diffusion de l'azote dans la particule lors de la projection.

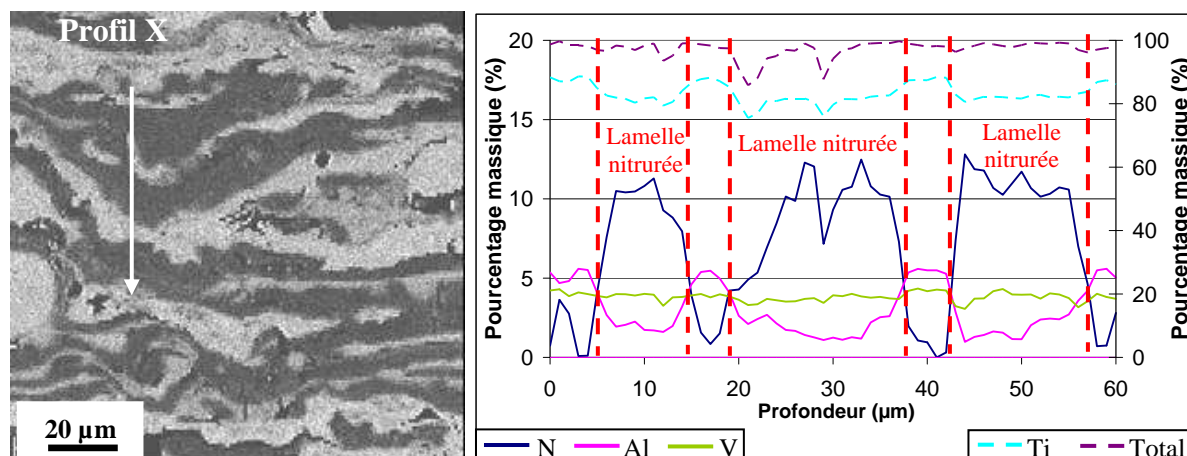


Figure III. 22 : Image MEB d'un dépôt composite nitruré et profils X correspondants

3.2.2. Nature des phases nitrurées

Les analyses en microsonde (§ 3.2.1, Figure III. 20 et Figure III. 22) indiquent que les phases nitrurées formées au cours de la projection sont constituées des éléments de la matrice et d'azote. L'augmentation de concentration en azote dans les lamelles nitrurées s'accompagne d'une diminution de concentration en titane et aluminium. Le pourcentage massique de vanadium reste quant à lui constant (4% environ). Cette analyse ne permet donc pas de déterminer la nature de ces phases nitrurées, d'autant plus que celles-ci ont révélé une microstructure complexe.

Des analyses par diffraction X (Figure III. 23) sur la surface de dépôts composites nitrurés et sur la poudre de l'alliage de titane ont été réalisées afin d'identifier la composition de ces phases nitrurées. Les diffractogrammes présentés ont été normalisés, ce qui permet de les comparer entre eux. Un composé nitruré, δ -TiN, est mis en évidence dans tous les dépôts composites, identifiés distinctement par trois pics à environ 43, 50 et 74° 2 θ . Il est à noter que la pression en azote influe sur l'intensité de ces trois pics : leur intensité augmente lorsque la pression croît. De plus, la présence et l'augmentation en intensité de ces pics correspond simultanément à la diminution en intensité des pics α -Ti appartenant à l'alliage de TA6V (identifiés par comparaison avec le diffractogramme de la poudre de TA6V). L'apparition d'un pic à environ 46° 2 θ , qui pourrait être attribué à la phase cristalline ϵ -Ti₂N, est observée pour les dépôts élaborés avec une pression de 200 et 250 kPa. Une intensité plus importante de ce pic est constatée pour le dépôt à 250kPa. Cette phase a déjà été mise en évidence dans des études antérieures de projection plasma réactive de titane à pression réduite et surpression (mélange plasmagène Ar/N₂) [SUZ99] [VAL00] [BAC00] [GAL06].

Ces analyses par Diffraction X révèlent la présence d'une phase majoritaire, δ -TiN, dans les lamelles nitrurées de tous les dépôts. Une phase ϵ -Ti₂N en faible proportion semble être identifiée dans les dépôts réalisés en surpression (détectée en faible proportion à partir de 200kPa). De plus, la réalisation de ces dépôts composites en surpression d'azote influe sur la proportion de ces phases nitrurées dans les dépôts. L'augmentation de l'intensité des pics caractéristiques des phases nitrurées avec la pression indique une augmentation de leur teneur au sein des dépôts composites.

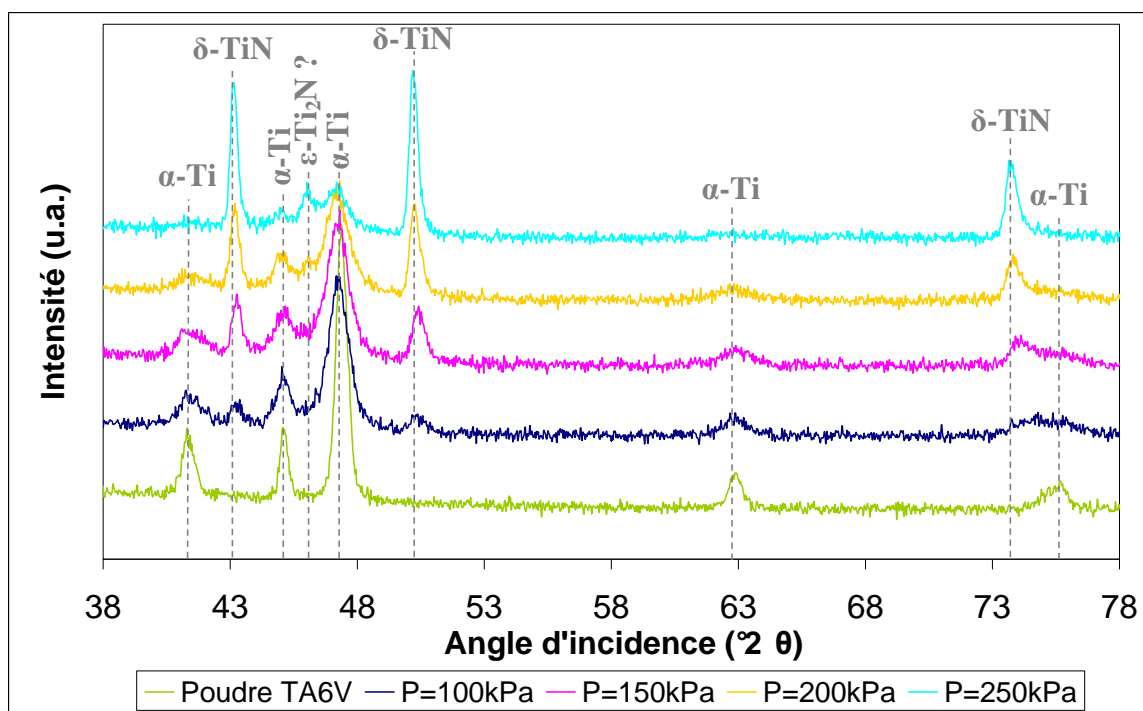


Figure III. 23 : Diffractogrammes (CoK α) de la poudre de TA6V et de dépôts composites nitrurés élaborés à différentes pressions d'azote (mélange plasmagène Ar-He, [-45 +25 μ m])

Pour confirmer la présence de ces deux phases de nitrure de titane, une étude par microscopie électronique à transmission (MET) a été menée sur deux dépôts, l'un élaboré à pression atmosphérique et l'autre en surpression (à 250kPa). Les observations au MET associées à des analyses EDS ont permis de mettre en évidence la morphologie et la composition des phases nitrurées en fonction de la pression en azote (Figure III. 24).

Cette étude à plus fine échelle confirme la présence de la phase δ -TiN au sein des lamelles nitrurées avec différentes microstructures suivant la pression d'azote à laquelle a été réalisé le dépôt. A pression atmosphérique, les lamelles nitrurées sont constituées de fins précipités de TiN de taille nanométrique dispersés de façon homogène dans une matrice de α -TA6V (Figure III. 24a et 24b). En surpression, une microstructure dendritique caractéristique (déjà observée § 3.2.1) apparaît avec des bras de dendrite de TiN dont la morphologie dépend du processus de solidification et de l'orientation de la coupe transversale (Figure III. 24c et 24d). Entre les bras de dendrite de TiN, des nanoprecipités de TiN sont visibles (Figure III. 24d).

Contrairement à ce que les analyses DRX semblaient montrer, la présence de la phase nitrurée ϵ -Ti₂N n'a pas été établie dans le dépôt en surpression, lors de ces analyses au MET.

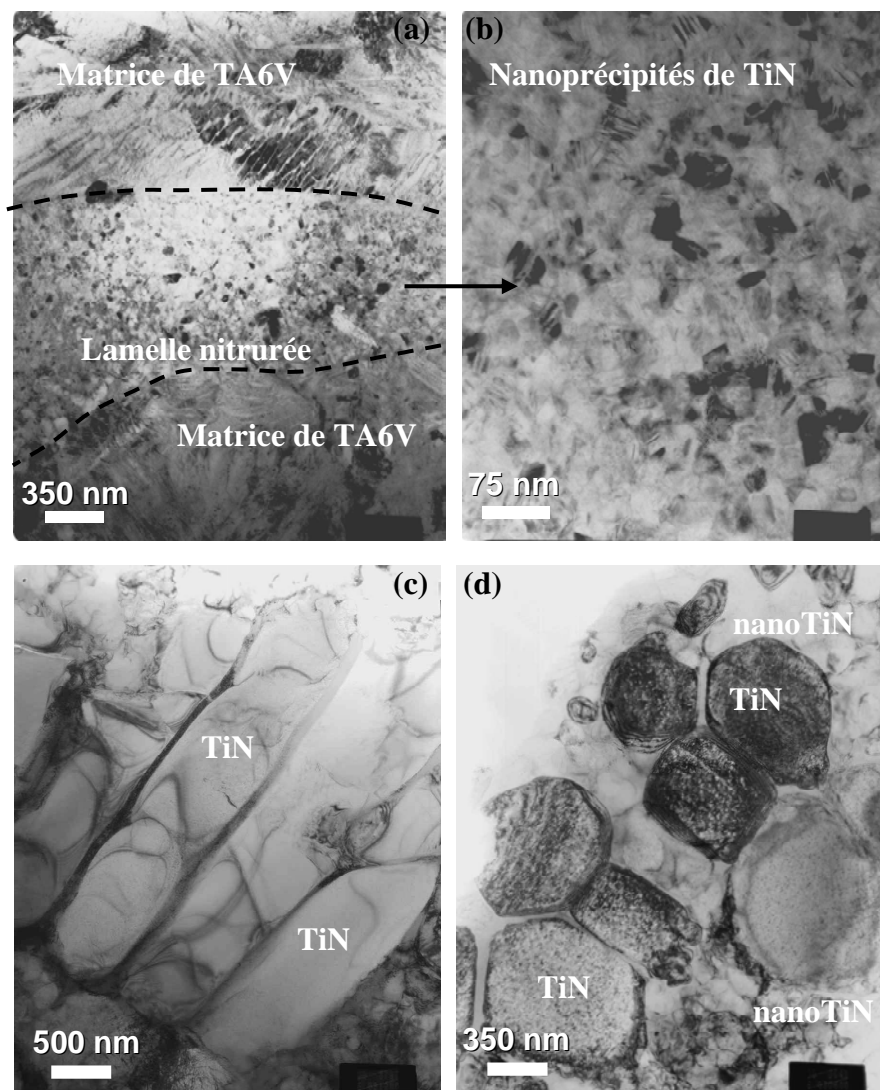


Figure III. 24 : Clichés MET de dépôts composites nitrurés, (a), (b) à $P=100$ kPa et (c), (d) à $P=250$ kPa

3.2.3. Discussion

Le diagramme de phase Ti-N ($T > 500^\circ\text{C}$), présenté dans la Figure III. 25, montre que la diffusion de l'azote à l'état liquide est à l'origine de la formation du composé TiN, alors que la phase Ti_2N est formée par diffusion de l'azote à l'état solide. Des études antérieures [VAL00] [SUZ99] [GAL01] ont mis en évidence que cette dernière phase se formait principalement lors de la construction du dépôt. La phase TiN est, quant à elle, créée lors du vol des particules projetées dans le plasma. De ce fait, une température assez élevée du substrat est nécessaire pour augmenter la diffusion de l'azote à l'état solide et pour entraîner la formation de phases de Ti_2N . Dans deux des études citées ci-dessus, la température du substrat a été gardée constante aux alentours de $720\text{--}920^\circ\text{C}$ [VAL00] [SUZ99], favorisant ainsi la formation à l'équilibre de Ti_2N dans le dépôt. Dans le cas de nos dépôts, les échantillons ont été refroidis à l'argon en cours de projection pour limiter les phénomènes de diffusion à haute température et pour évaluer uniquement la nitruration générée pendant la projection des particules avant leur impact sur le substrat. Cela explique donc que la phase majoritaire dans les dépôts soit TiN et que la phase Ti_2N ne soit pas détectée avec certitude (cf. § 3.2.2).

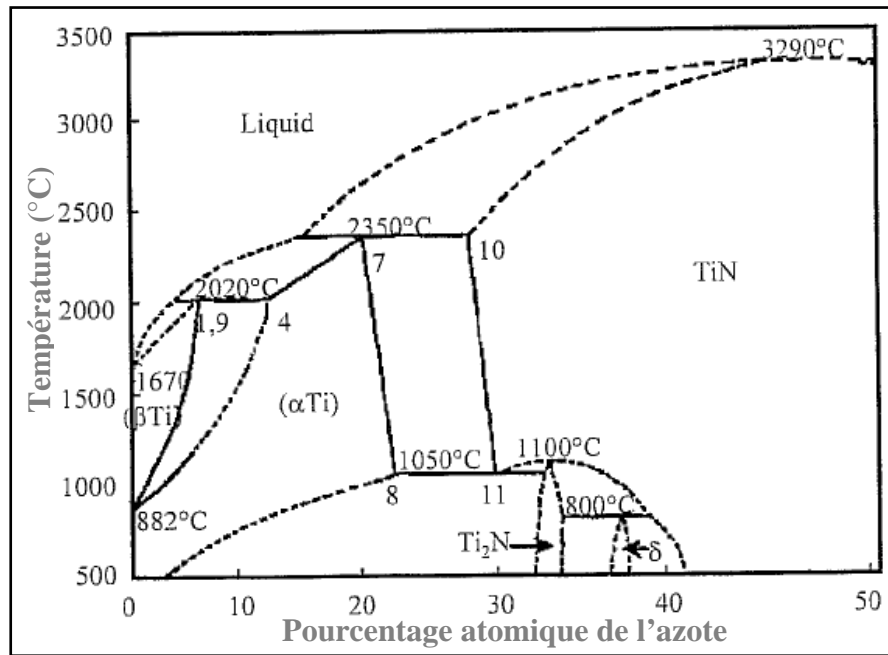


Figure III. 25 : Diagramme de phase Ti-N [WRI87]

3.3. Influence des paramètres de projection sur le processus de nitruration

Afin de déterminer l'influence des paramètres de projection choisis dans le paragraphe 3.1 sur le processus de nitruration, une approche qualitative, à partir des analyses par diffraction X, par analyse du profil de la raie (200) de TiN (angle d'incidence de 51°), a été entreprise. L'aire du pic (200) du TiN a été calculée pour l'ensemble des dépôts composites nitrurés et un taux de TiN pour chaque dépôt a pu être établi. Les résultats pour des dépôts se différenciant par leurs conditions de projection (pression, plasma, granulométrie et distance de projection) sont présentés dans le graphique suivant (Figure III. 26), décrits dans les prochains paragraphes (§ 3.3.1 à § 3.3.4) et interprétés dans le paragraphe 3.3.5.

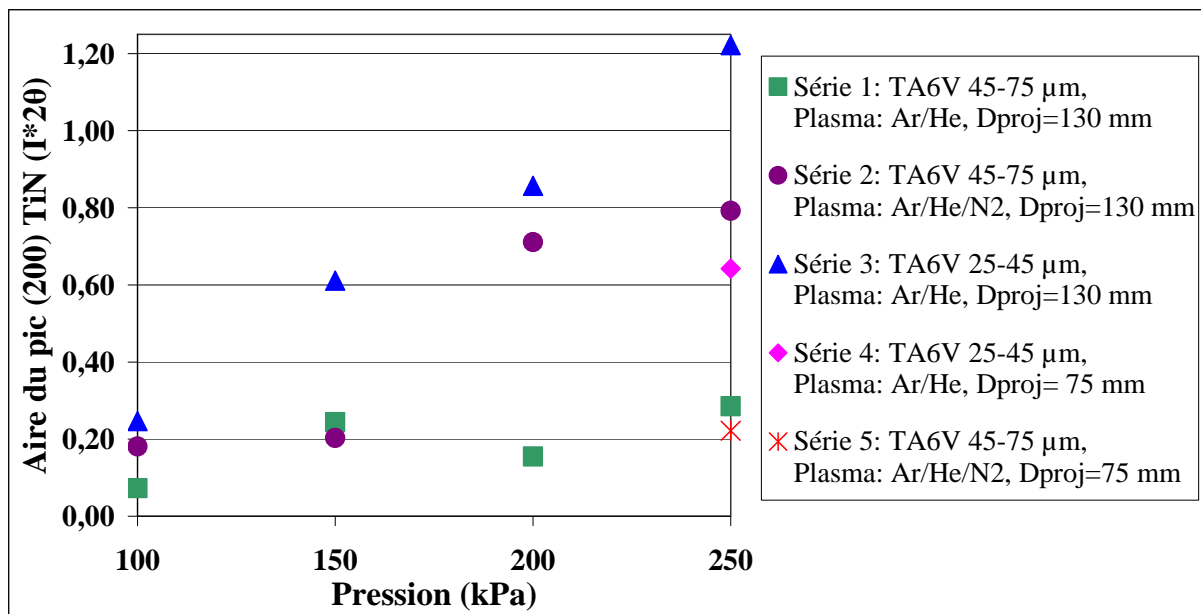


Figure III. 26 : Influence de certains paramètres de projection sur la nitruration (pression, plasma, granulométrie, distance de projection)

3.3.1. Influence de la pression

La Figure III. 26 montre que le taux de TiN présent sous forme cristalline dans les dépôts composites nitrurés est d'autant plus grand que la pression est élevée. Dans le cas des dépôts réalisés avec la poudre de granulométrie plus grande et le mélange plasmagène Ar-He (série 1), cette observation est difficile à vérifier, les valeurs du taux de TiN étant très proches. En revanche, les dépôts obtenus avec la poudre grossière de TA6V et le mélange plasmagène Ar-He-N₂ (série 2) montre nettement cette évolution du taux de TiN en fonction de la pression d'azote. Les valeurs les plus élevées du taux de TiN sont obtenues pour les dépôts élaborés avec la poudre fine de TA6V et une évolution linéaire du taux de TiN en fonction de la pression est observée (série 3).

3.3.2. Influence de l'azote en tant que gaz plasmagène

La présence d'azote dans le mélange plasmagène (Ar-He-N₂) améliore le processus de nitruration en permettant d'obtenir des taux de TiN plus hauts dans les dépôts composites (série 2) que dans le cas de projections avec un mélange plasmagène Ar-He (série 1).

3.3.3. Influence de la granulométrie

Les taux de TiN des dépôts réalisés à partir de la poudre de TA6V fine ($[-45 +25 \mu\text{m}]$) sont plus élevés (série 3) que ceux des dépôts réalisés avec la poudre de TA6V grossière ($[-75 +45 \mu\text{m}]$, série 1). L'utilisation d'une poudre fine de TA6V semble donc favoriser de façon significative le processus de nitruration.

3.3.4. Influence de la distance de projection

Les deux projections effectuées avec une distance de 75 mm (séries 4 et 5) présentent des taux de TiN plus faibles que dans le cas des projections avec une distance de projection de 130 mm (séries 3 et 2). La nitruration des particules de TA6V au cours de la projection paraît être dépendante de la distance de projection.

3.3.5. Discussion

L'atmosphère environnant la torche plasma a une influence sur les propriétés du jet plasma. En effet, la surpression dans l'enceinte de projection contracte le jet et améliore ainsi le transfert de chaleur entre le plasma et les particules [VAL96] [SOD98]. De plus, l'augmentation de la pression entraîne une diminution de la vitesse des particules et donc un temps de vol de ces particules et un temps de réaction avec l'atmosphère environnante accrus [LUG00]. L'association de ces deux facteurs (transfert de chaleur et vitesse des particules) améliore ainsi le processus de nitruration. De ce fait, l'augmentation de la pression dans l'enceinte de projection est responsable de l'augmentation du taux de nitrures au sein du dépôt. Cela a pour conséquence directe un effet sur la porosité ainsi que sur la présence de fissures au sein des dépôts formés en surpression. Le nombre plus grand de phases nitrurées fragiles formées (présentant des fissures), associé à la réduction de la vitesse des particules avant impact fait que la porosité des dépôts en surpression est plus marquée [SUZ99] [VAL00] [GAL06]. Ce rôle de la pression sur la porosité est confirmé par la détermination des taux de porosité par analyse d'images MEB des dépôts réalisés en surpression (Figure III. 27).

L'observation de la microstructure de ces dépôts au MEB témoigne du lien entre la pression de l'enceinte de projection et de la porosité des dépôts (Figure III. 28).

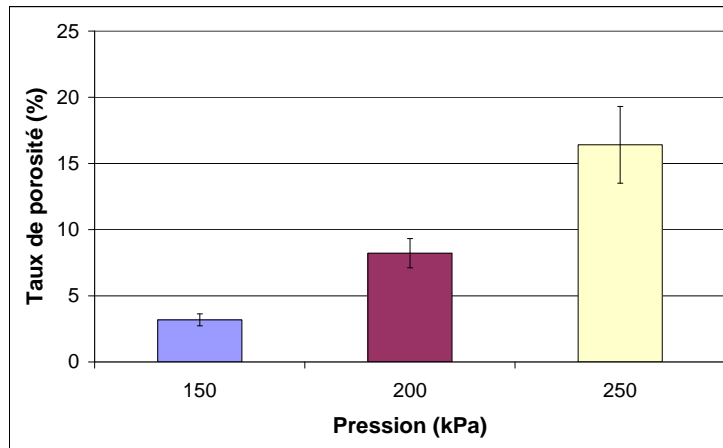


Figure III. 27 : Taux de porosité de dépôts composites en fonction de la pression dans l'enceinte de projection

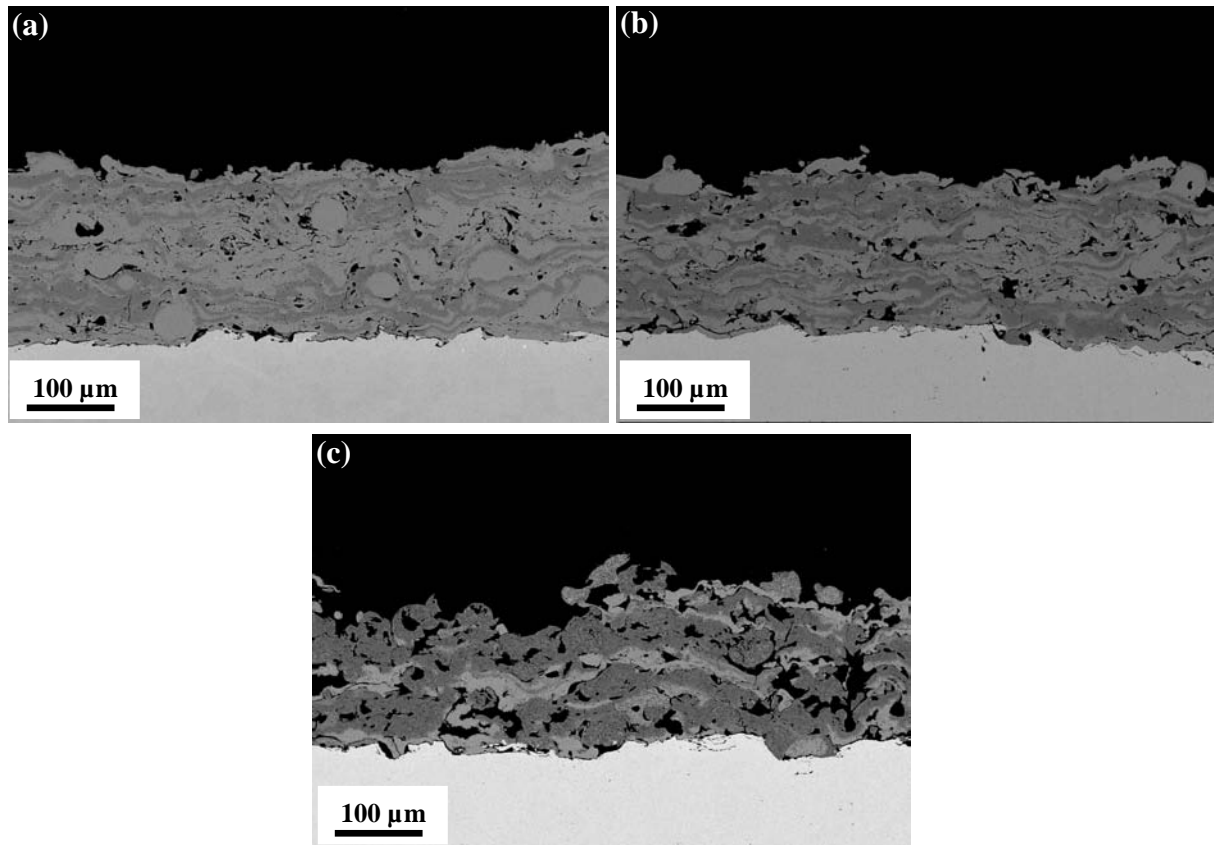


Figure III. 28 : Influence de la pression sur la porosité de dépôts composites, (a) 150 kPa, (b) 200 kPa et (c) 250 kPa

Les réactions chimiques se déroulant lors du vol des particules ont une importance primordiale pour la teneur en nitrures des dépôts [LUG00]. L'emploi d'un mélange ternaire Ar-He-N₂, de plus forte enthalpie que le mélange binaire Ar-He, améliore le chauffage des particules de TA6V qui réagissent avec l'azote présent dans l'atmosphère de l'enceinte de projection et qui peuvent aussi réagir avec l'azote plasmagène. Le procédé de nitruration s'en

trouve ainsi amélioré [GAL01] [VAL00]. Les proportions les plus élevées de nitrures de titane sont rencontrées dans les dépôts réalisés avec le mélange plasmagène Ar-He-N₂.

La granulométrie de la poudre injectée dans le plasma joue également un rôle sur la nitruration des particules. L'utilisation d'une poudre fine permet un meilleur chauffage des particules. La surface spécifique plus élevée des particules de granulométrie fine favorise la réaction de nitruration [LUG00], en augmentant la diffusion de l'azote au sein de chaque particule.

Enfin, le choix de la distance de projection s'avère primordial pour réaliser des dépôts fortement nitrurés par projection plasma réactive. Une distance de projection élevée permet d'augmenter le temps de vol des particules dans le jet plasma et celui de réaction avec l'atmosphère environnante [SUZ99]. Cela a pour conséquence des taux de nitrures (phase TiN avec nos conditions de projection) plus élevés qu'avec une distance de projection plus faible [VAL00]. L'emploi d'une distance de projection faible permettrait d'augmenter la proportion de la phase Ti₂N au sein du dépôt. La température du substrat serait dans ce cas plus élevée du fait de sa courte distance avec le jet plasma, ce qui entraînerait une meilleure diffusion de l'azote dans les particules solidifiées [GAL01] (cf. § 3.2.3).

3.4. Sélection de dépôts composites pour l'étude tribologique

Après avoir déterminé l'influence de certains paramètres de projection sur le processus de nitruration (§ 3.3), deux types de dépôts composites élaborés par projection réactive sous azote ont été sélectionnés pour l'étude tribologique (exposée dans le chapitre IV). Les microstructures de ces dépôts, volontairement choisies différentes, sont présentées dans le paragraphe 3.4.1. Le lien entre la microstructure et les propriétés tribologiques de ces dépôts composites pourra ainsi être étudié. L'étude microstructurale ayant révélé une microstructure complexe des dépôts composites à base de titane, une étude locale des propriétés mécaniques des dépôts a également été menée (§ 3.4.2).

3.4.1. Microstructures des dépôts composites choisis

Les dépôts composites choisis ont été élaborés par projection plasma réactive sous azote à pression atmosphérique (100 kPa), pour l'échantillon RPS (Figure III. 29a) et en surpression (200 kPa), pour l'échantillon HPRPS (Figure III. 29b). Leurs caractéristiques microstructurales déterminées par analyse d'images (cf. chapitre II, § 3.2.2) et lors des analyses en DRX (§ 3.2.1) sont indiquées dans le Tableau III. 9.

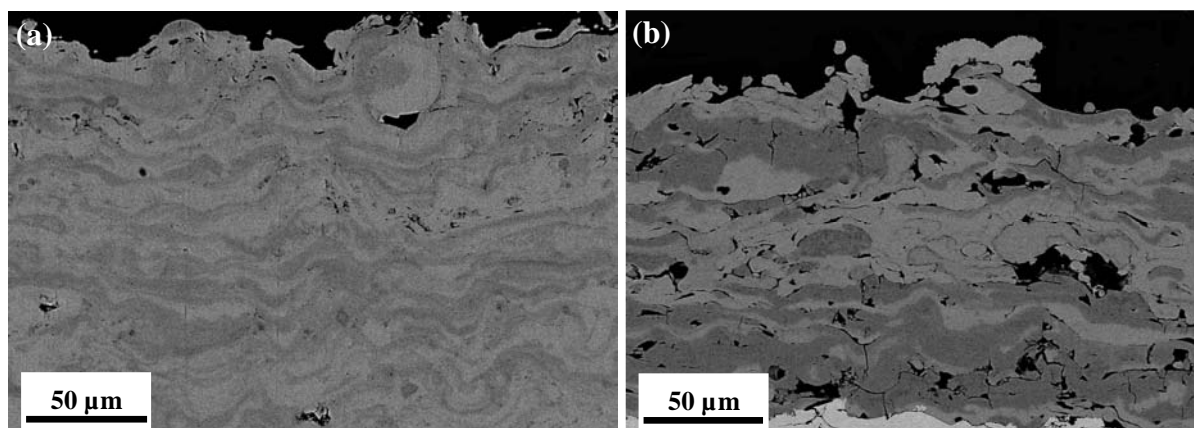


Figure III. 29 : Images MEB (contraste chimique) en coupe des dépôts composites de TA6V nitruré choisis pour l'étude tribologique, (a) RPS et (b) HPRPS

Dépôt	Pression (kPa)	Taux de porosité (%)	Taux de nitrures (Aire du pic TiN (200) (I*20))	Dureté (HV _{0,3})
RPS	100	1,0 ± 0,2	0,58	569 ± 85
HRPS	200	8,2 ± 1,1	0,86	798 ± 40

Tableau III. 9 : Caractéristiques des dépôts composites RPS et HRPS

Ces dépôts se distinguent par leur proportion en nitrures de titane et par leur taux de porosité, cette différence étant due à l'augmentation de la pression d'azote dans l'enceinte de projection (cf. § 3.3.5). Le dépôt le plus nitruré et le plus poreux est le dépôt HRPS, réalisé en surpression à 200kPa. Il a également une dureté plus élevée que le dépôt RPS, du fait de la présence de fines phases nitrurées (dures) dispersées au sein du dépôt en proportion plus importante [VAL00].

L'étude tribologique de ces deux dépôts (chapitres IV et V) va permettre d'étudier le rôle de la présence de phases nitrurées (avec différentes morphologies, mises en évidence à l'échelle locale) et de leur proportion au sein de la matrice de TA6V sur la résistance à l'usure des dépôts. L'influence de la porosité pourra également être abordée.

Les conditions de projection de ces deux revêtements sont données dans le Tableau III. 10.

Paramètres	Dépôt RPS	Dépôt HRPS
Gaz plasmagènes (l.min ⁻¹)	Ar= 50, He= 30	Ar= 50, He= 30, N ₂ = 2
Intensité (A)	700	650
Tension (V)	57	51
Distance de projection (mm)		130
Vitesse de la torche (mm.s ⁻¹)		300
Pas du balayage de la torche (mm)		5
Vitesse de rotation du support échantillon (tour.min ⁻¹)		15
Débit de poudre (g.min ⁻¹)		24
Débit de gaz porteur (l.min ⁻¹)	Ar= 2	Ar= 7,3
Paramètres du refroidissement		
Nature du fluide		Argon
Pression (kPa)		500 – 800 *
Section des buses (mm ²)		16
Distance buse/échantillon (mm)		95
Injection		
Diamètre de l'injecteur (mm)		1,1
Distance à l'axe de l'anode (mm)		9
Distance à la surface de l'anode (mm)		4,5
Angle d'injection (°)		90
Nombre de passes de projection		4

* variation du réseau d'air comprimé du laboratoire (non contrôlée)

Tableau III. 10 : Paramètres de projection des dépôts composites RPS et HRPS

3.4.2. Propriétés mécaniques locales des dépôts composites choisis

3.4.2.1. Essais de nanoindentation

L'étude microstructurale (§ 3.2) a révélé une microstructure complexe des dépôts composites obtenus par projection plasma sous azote. Des phases de type TiN, formées in situ durant la projection, ont été mises en évidence dans la matrice de TA6V, avec différentes microstructures (dendrites et nanoprécipités).

Pour discuter du niveau de renforcement de ces dépôts composites, la technique de nanoindentation permettant de déterminer les propriétés mécaniques à une échelle locale, couplée à la microscopie à force atomique, a été mise en œuvre (cf. chapitre II, § 3.3.2). La microscopie à force atomique (AFM) sert à identifier toutes les phases constitutives du dépôt (Figure III. 30) à l'aide des observations au MEB déjà réalisées (§ 3.2.1).

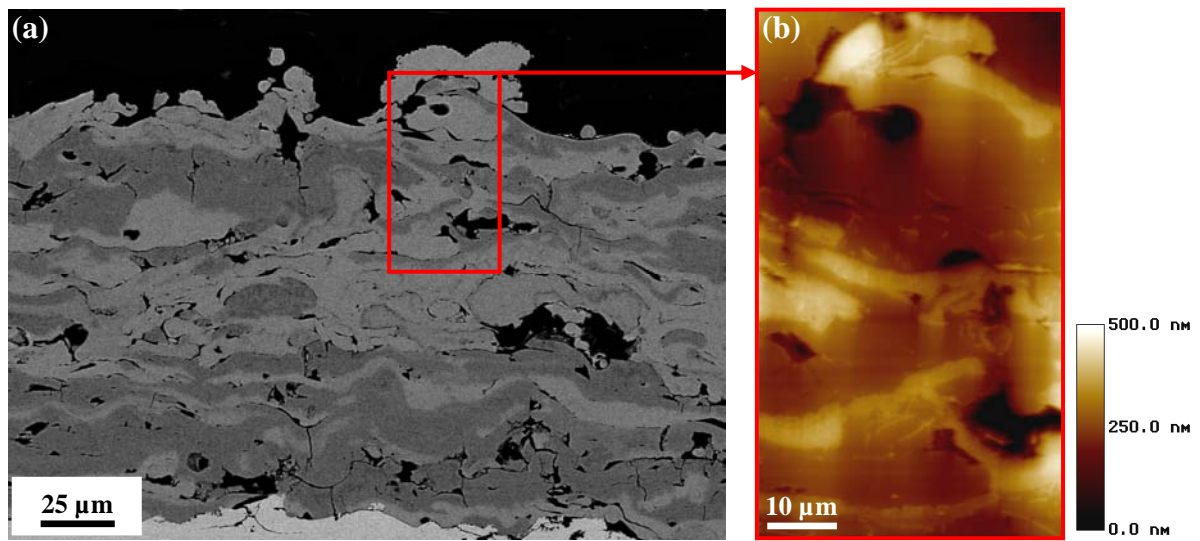


Figure III. 30 : Localisation des phases avant essai de nanoindentation, (a) Image MEB (contraste chimique), (b) Image AFM avec la pointe Berkovich correspondante

Toutes les phases identifiées lors de l'étude microstructurale (§ 3.2) des dépôts composites RPS (matrice, lamelle nitrurée) et HPRPS (matrice, lamelle nitrurée et dendrite de TiN) ont été localisées et indentées (Figure III. 31).

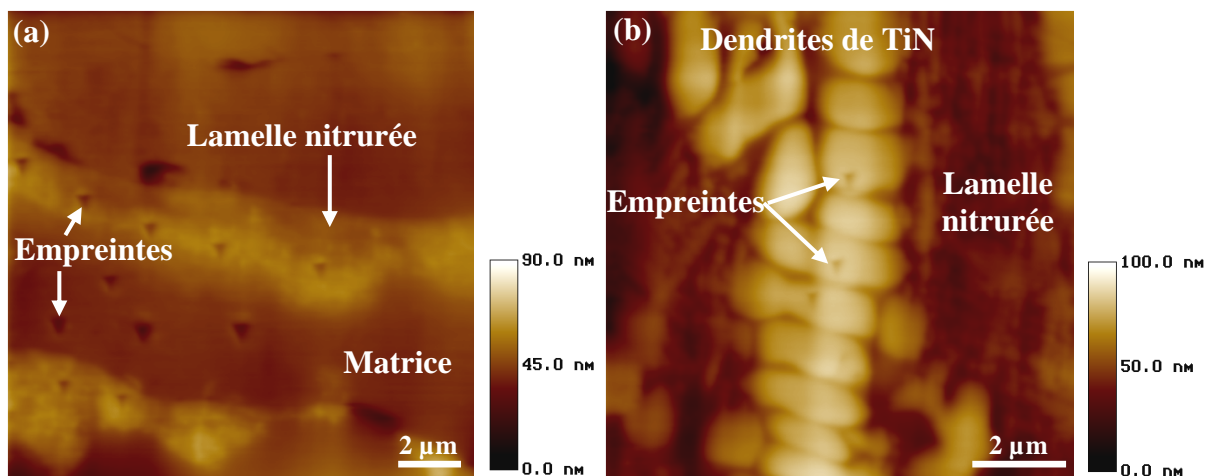


Figure III. 31 : Images AFM avec la pointe Berkovich d'empreintes dans a) la matrice et les lamelles nitrurées et b) les dendrites de TiN

Les courbes de force-déplacement issues de ces essais de nanoindentation sont présentées Figure III. 32 et les valeurs des propriétés mécaniques ainsi déterminées sont données dans le Tableau III. 11.

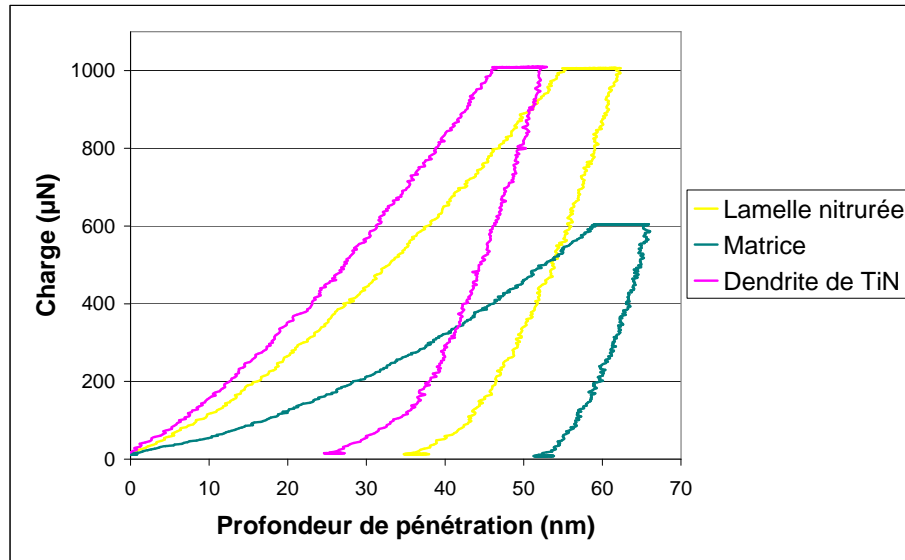


Figure III. 32 : Courbes de charge-décharge lors des essais de nanoindentation sur la matrice de TA6V, les lamelles nitrurées et les dendrites de TiN

Dépôt RPS		
	H (GPa)	E_r (GPa)
Matrice de TA6V	$5,89 \pm 0,30$	$183,9 \pm 12,20$
Lamelle nitrurée	$12,89 \pm 0,71$	$197,4 \pm 9,13$
Dépôt HPRPS		
	H (GPa)	E_r (GPa)
Matrice de TA6V	$6,09 \pm 0,33$	$172,9 \pm 12,94$
Lamelle nitrurée	$11,53 \pm 1,02$	$219,8 \pm 12,96$
Dendrite de TiN	$18,10 \pm 2,30$	$227,6 \pm 18,21$

Tableau III. 11: Propriétés mécaniques (Dureté, H et Module d'Young Réduit, E_r) des dépôts composites déterminées par essai de nanoindentation

3.4.2.2. Discussion

Les résultats montrent que les dépôts composites RPS et HPRPS sont renforcés par des phases de TiN avec différentes microstructures. Pour les deux dépôts, la matrice de TA6V a une dureté de l'ordre de 6 GPa et les lamelles nitrurées, une dureté de l'ordre de 12 GPa. Le dépôt HPRPS est constitué de phases plus dures correspondant aux dendrites de TiN (environ 18 GPa).

Pour les lamelles nitrurées, constituées de nanoprécipités de TiN dans une matrice de TA6V, l'essai de nanoindentation prend en compte à la fois la matrice et les précipités de TiN, du fait de la charge appliquée sur l'indenteur et de la taille de ces phases. La dureté de ces lamelles est donc comprise entre la dureté de la matrice et celle des dendrites de TiN.

La valeur de dureté des phases dendritiques de TiN donnée dans cette étude est du même ordre de grandeur que celle trouvée dans la bibliographie dans le cas de dépôts PVD et CVD de TiN [MUS00] [SIM97]. La dureté de la matrice de ces dépôts plasma est d'environ 6 GPa,

c'est-à-dire plus élevée que celle d'un alliage de TA6V (environ 4 GPa) [FOU04] [BAR02]. Cette augmentation peut s'expliquer par la présence d'une faible teneur d'azote dissous dans la matrice, révélée lors des analyses par microsonde de Castaing (cf. § 3.2.1).

4. Conclusion

Utilisant la polyvalence de l'installation de projection CAPS, différents dépôts composites ont pu être élaborés par projection en mode APS (air, 100 kPa) mais également en mode RPS (azote, 100 kPa) et HPRPS (azote, jusqu'à 250 kPa). Pour cela, certains paramètres du procédé de projection plasma ont été variés, tels que la granulométrie des poudres, le mode d'injection et le débit de poudre pour le mode APS ; la pression de l'enceinte, le mélange plasmagène, la granulométrie de la poudre et la distance de projection, pour les modes RPS et HPRPS. Lors de l'étude microstructurale, il est apparu que le choix des paramètres de projection était étroitement lié à la microstructure de ces dépôts composites projetés plasma. Elle a également permis de comprendre le rôle de chaque paramètre de projection sur la microstructure des dépôts composites co-projetés et des dépôts composites nitrurés. Plus particulièrement, pour cette dernière catégorie de dépôts, l'influence des conditions de projection sur le processus de nitruration a été dégagée. De plus, que ce soit pour les dépôts co-projetés à structure particulière ou les dépôts nitrurés à structure lamellaire, une microstructure complexe et fine, présentant des phases de taille submicronique, a été mise en évidence.

Une phase d'optimisation des revêtements a ensuite été menée à la lumière des résultats de cette étude microstructurale et a abouti au choix de quatre dépôts (deux par modes de projection considérés) avec des microstructures et compositions différentes, pour l'étude tribologique présentée dans le chapitre suivant (chapitre IV). Les propriétés mécaniques à l'échelle locale de ces dépôts ont été déterminées par des essais de nanoindentation couplée à la microscopie à force atomique. Cette technique s'est révélée particulièrement appropriée pour l'étude de ces microstructures composites fines et pour discuter de leur niveau de renforcement.

L'étude tribologique présentée dans le chapitre suivant permettra de déterminer l'influence de la microstructure sur leurs propriétés tribologiques et de proposer des mécanismes d'usure de ces dépôts composites projetés plasma (chapitre V).

Chapitre IV

Etude tribologique des dépôts composites projetés plasma

Sommaire

1. Etude tribologique des dépôts composites à structure particulaire	98
1.1. Essais de frottement	98
1.1.1. Essais continus	98
1.1.1.1. Essais sur dépôts bruts de projection.....	98
1.1.1.2. Essais sur dépôts polis.....	100
1.1.2. Essais interrompus	102
1.2. Usure des dépôts	104
1.2.1. Etude des pistes d'usure	104
1.2.1.1. Usure de la matrice.....	104
1.2.1.2. Usure des particules d'alumine	106
1.2.1.3. Usure des oxydes interlamellaires.....	107
1.2.1.4. Etude de la zone de contact	109
1.2.2. Etude des débris d'usure	112
1.3. Synthèse des résultats.....	113
2. Etude tribologique des dépôts composites à structure lamellaire	114
2.1. Essais de frottement	115
2.1.1. Essais sur dépôts bruts de projection	115
2.1.1.1. Essais continus	116
2.1.1.2. Essais interrompus.....	117
2.1.2. Essais sur dépôts polis.....	118
2.2. Usure des dépôts	119
2.2.1. Etude des pistes d'usure	119
2.2.1.1. Usure de la matrice.....	119
2.2.1.2. Usure des lamelles nitrurées.....	122
2.2.1.3. Etude de la zone de contact	123
2.2.2. Etude des débris d'usure	126
2.3. Synthèse des résultats.....	127
3. Conclusion	128

Après une phase d'optimisation du procédé de projection plasma conduite à partir de la caractérisation microstructurale de dépôts obtenus en faisant varier les paramètres de projection (chapitre III), quatre dépôts composites élaborés sous atmosphère réactive ont été sélectionnés afin d'étudier leur propriétés tribologiques. L'étude de ces dépôts a révélé qu'ils présentaient une microstructure complexe, constituée notamment de différentes phases dont la microstructure et les propriétés peuvent affecter leur comportement tribologique. La connaissance des relations entre la microstructure de ces dépôts composites et leurs propriétés tribologiques s'avère donc indispensable pour comprendre leurs mécanismes d'usure et en particulier, en vue d'une optimisation (via le contrôle de la microstructure) pour une application industrielle donnée.

Dans ce chapitre, une étude des propriétés tribologiques des deux types de dépôts composites choisis lors de l'étude microstructurale (chapitre III, § 2.3 et § 3.4) a été menée à partir d'essais de type « pion-disque » en régime non lubrifié. Cette étude s'est portée principalement sur l'usure des dépôts et sur la formation du troisième corps (débris d'usure). Les caractéristiques tribologiques (coefficient de frottement et coefficient d'usure) des dépôts composites, pour chaque tribosystème défini, ont été déterminées (§ 1.1 et § 2.1). L'influence de l'état de surface des dépôts composites sur ces caractéristiques a pu être étudiée lors d'essais de frottement sur échantillons bruts de projection et polis « miroir ». Des observations au microscope électronique à balayage couplées à des analyses EDS des faciès d'usure des dépôts (§ 1.2.1 et § 2.2.1) et des débris d'usure (§ 1.2.2 et § 2.2.2) ont été entreprises afin de pouvoir proposer dans le chapitre suivant (chapitre V) des mécanismes d'usure pour ces dépôts composites.

De ce fait, ce chapitre est volontairement descriptif et présente les résultats des essais « pion-disque » pour chaque type de dépôt composite, nécessaires à l'identification de leur mécanisme de dégradation de surface.

1. Etude tribologique des dépôts composites à structure particulière

Les deux dépôts composites co-projetés bronze d'aluminium/alumine, APS 1 et APS 2, choisis lors de l'étude microstructurale (chapitre III, § 2.3), ont été soumis à des essais de frottement de type « pion-disque » en régime non lubrifié. Les essais ont été effectués à température ambiante et à humidité relative gardée autour de 25%. L'antagoniste en alumine (bille de 6mm de diamètre) a été appliqué sur le disque avec une charge de 5N et la vitesse de glissement du disque a été choisie à $0,1 \text{ m.s}^{-1}$. Pour le tribosystème ainsi défini, la variation du coefficient de frottement au cours de l'essai et la résistance à l'usure des dépôts ont tout d'abord été étudiées (§ 1.1) pour deux états de surface, rugueux (§ 1.1.1.1 et polis « miroir » (§ 1.1.1.2). Des essais interrompus sur échantillons polis (§ 1.1.2) sont venus compléter les résultats des essais continus pour comprendre les variations de coefficient de frottement au cours de l'essai. Des observations métallographiques des pistes et des débris d'usure (§ 1.2) pour ces essais continus et interrompus ont été réalisées pour déterminer l'influence des différentes phases constituant les dépôts et ensuite proposer des mécanismes d'usure pour ces dépôts composites (chapitre V).

1.1. Essais de frottement

Des essais de frottement avec différents rayons de giration ont été réalisés sur un même échantillon afin de vérifier la reproductibilité des essais. Les courbes de frottement présentées dans ce paragraphe sont représentatives de ces essais.

1.1.1. Essais continus

1.1.1.1. Essais sur dépôts bruts de projection

Des essais de frottement continus ont été effectués sur des dépôts bruts de projection (Figure IV. 1) : un dépôt de bronze d'aluminium servant de référence et les deux dépôts composites bronze d'aluminium/alumine, APS 1 et APS 2.

Leurs principales caractéristiques (épaisseur, rugosité et teneur en alumine) sont données dans le Tableau IV. 1. Les trois dépôts se différencient par la proportion d'alumine au sein du dépôt. L'influence de la proportion en alumine sur les propriétés tribologiques sera ainsi étudiée. Les teneurs en alumine prises en compte sont celles déterminées dans la partie supérieure du dépôt (valeurs en gris dans le Tableau IV. 1) et non sur l'ensemble du dépôt. En effet, une hétérogénéité dans la répartition des particules d'alumine a été observée pour le dépôt APS 2 (chapitre III, § 2.3.1), à partir d'une certaine profondeur (supérieure à 150 microns) et l'essai d'usure se déroule dans la première moitié du dépôt, les sillons d'usure ne dépassant pas 50 microns de profondeur.

Dépôt	Epaisseur (μm)	Ra (μm)	Taux d'alumine (%)	
			dépôt	partie supérieure partie inférieure
Référence	299 ± 8	$7,96 \pm 0,33$	-	
APS 1	312 ± 9	$7,15 \pm 0,70$	$3,8 \pm 0,4$	$3,7 \pm 0,4$
				$3,9 \pm 0,4$
APS 2	309 ± 7	$7,12 \pm 0,83$	$6,6 \pm 0,7$	$8,4 \pm 0,8$
				$4,7 \pm 0,5$

Tableau IV. 1 : Caractéristiques des dépôts bruts de projection
(en grisé : zone où se déroule l'essai de frottement)

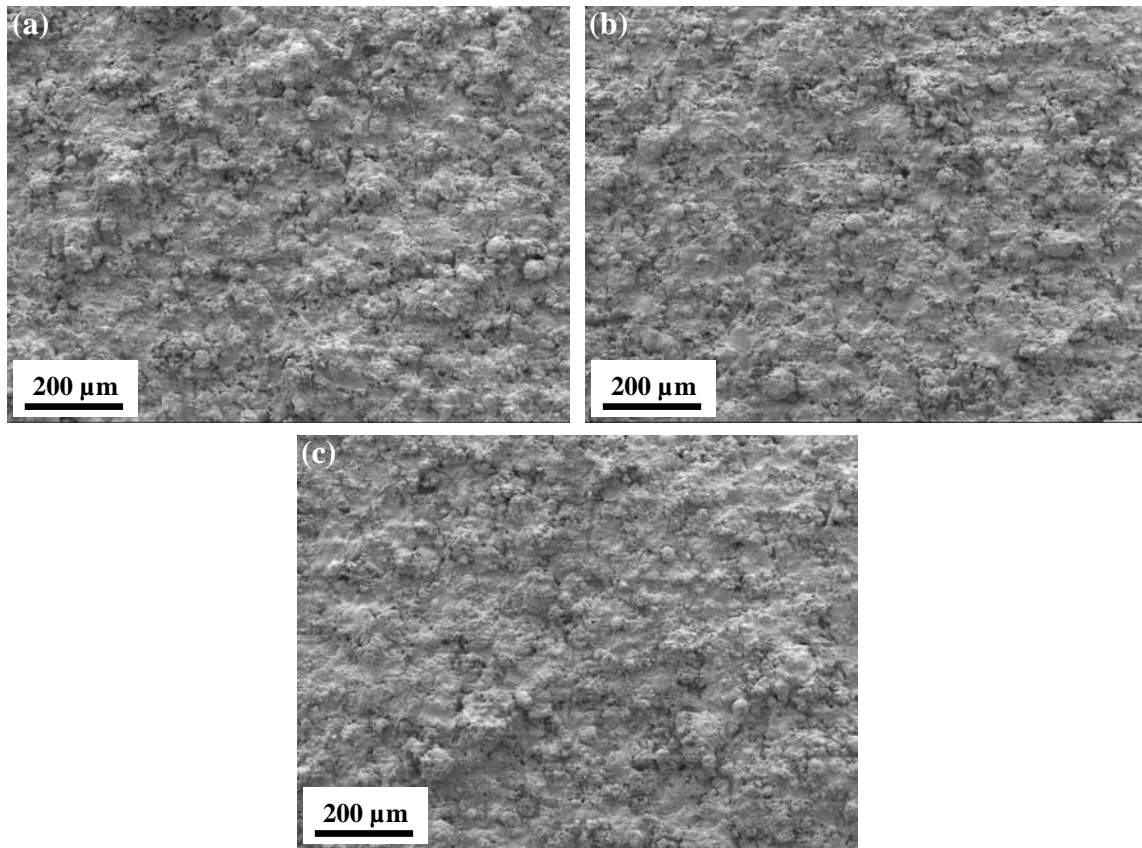


Figure IV. 1 : Images MEB (contraste topographique) de la surface des dépôts bruts de projection avant essai de frottement, (a) Référence, (b) APS 1 et (c) APS 2

Au cours de l'essai, les courbes de frottement des trois dépôts (Figure IV. 2a) mettent en évidence des comportements en frottement différents suivant l'échantillon.

La première partie de la courbe correspond à la phase d'accommodation des surfaces du disque et du pion lorsque le contact s'établit. Elle est observée pour les trois échantillons lors des 20 premiers mètres, chaque échantillon présentant une variation du coefficient de frottement différente. Cette phase correspond à une augmentation du coefficient de frottement d'une valeur nulle à une valeur de 0,44 pour APS 1, 0,36 pour APS 2 et 0,30 pour la référence. Pour le dépôt APS 2, l'augmentation du coefficient de frottement à 0,36 est suivie d'une rapide diminution à 0,26.

Après cette phase d'adaptation des surfaces, le coefficient de frottement d'APS 1 augmente légèrement jusqu'à une valeur de 0,46 et reste constant tout au long de l'essai. Entre environ 20 et 100 mètres, une augmentation graduelle du coefficient de frottement d'APS 2 jusqu'à une valeur de 0,40 est observée, suivie d'un palier pendant environ 400 m. Le coefficient de frottement croît ensuite lentement et se stabilise à une valeur de 0,44 en fin d'essai. Le coefficient de frottement de la référence augmente lentement jusqu'à une valeur de 0,40 et, à partir d'environ 200 mètres, il reste constant jusqu'à la fin de l'essai.

Pour ces essais de frottement, le taux d'usure a été déterminé pour chaque dépôt (disque) et l'antagoniste (bille) correspondant.

La comparaison des résultats (Figure IV. 2b) montre que le coefficient d'usure (k) le plus faible est obtenu pour le dépôt composite APS 1, le moins chargé en alumine. Le dépôt de référence est le moins résistant à l'usure, ce qui indique que la résistance à l'usure des dépôts composites est améliorée par l'ajout de particules d'alumine. L'antagoniste en alumine frottant contre le dépôt de référence montre une usure beaucoup plus prononcée ($k = 4,00 \cdot 10^{-14}$

$\text{m}^2.\text{N}^{-1}$) que pour les deux dépôts composites (k inférieurs à $10^{-14} \text{ m}^2.\text{N}^{-1}$). La bille frottant contre le dépôt APS 2, le plus renforcé, est la moins utilisée.

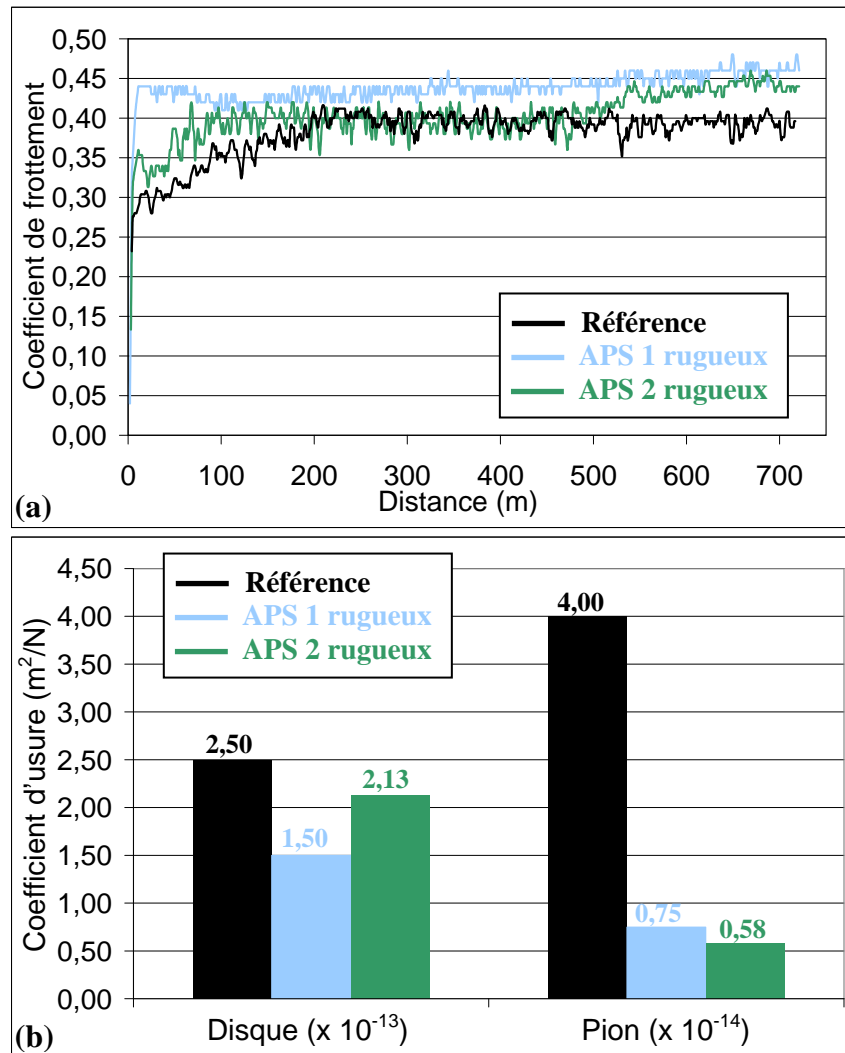


Figure IV. 2 : Caractéristiques tribologiques des dépôts bruts de projection, (a) coefficient de frottement et (b) coefficient d'usure du disque et de la bille

1.1.1.2. Essais sur dépôts polis

Des essais de frottement continus ont été réalisés sur les deux dépôts composites APS 1 et APS 2, polis (Figure IV. 3), une épaisseur de dépôt inférieure à 100 microns ayant été enlevée sur les 2 échantillons. Les caractéristiques des dépôts composites après polissage sont indiquées dans le Tableau IV. 2. Ces essais se déroulent également dans la partie supérieure des dépôts. En comparant avec les résultats des essais sur échantillons rugueux, l'influence de l'état de surface des dépôts sur leurs caractéristiques tribologiques sera l'objet d'une discussion (chapitre V, § 2.1.3).

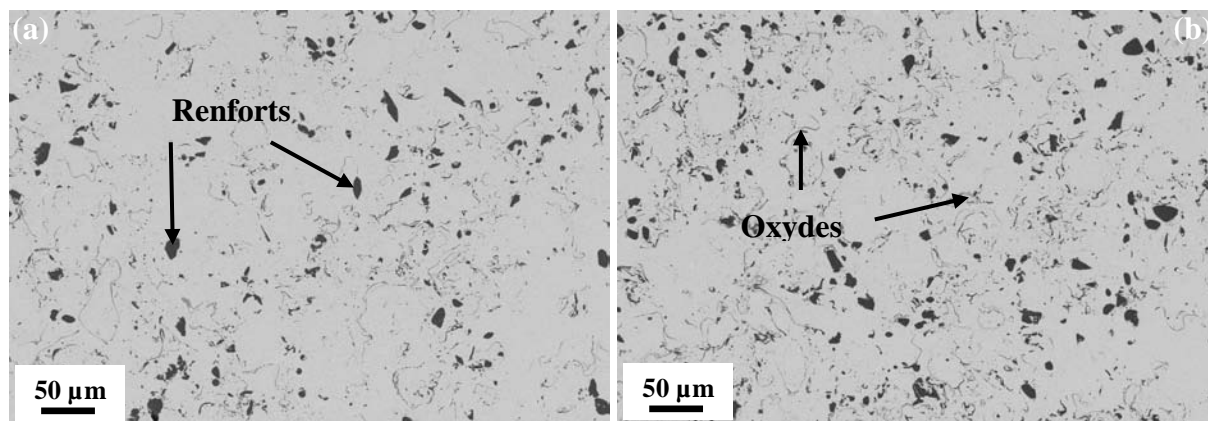


Figure IV. 3 : Images MEB (contraste chimique) de la surface des dépôts polis avant essai de frottement, (a) APS 1 et (b) APS 2

Dépôt	Epaisseur (μm)	Ra (μm)	Taux d'alumine (%)	
			dépôt	partie supérieure partie inférieure
APS 1	231 \pm 10	0,05 \pm 0,01	3,8 \pm 0,4	3,7 \pm 0,4
				3,9 \pm 0,4
APS 2	255 \pm 12	0,06 \pm 0,01	6,6 \pm 0,7	8,4 \pm 0,8
				4,7 \pm 0,5

Tableau IV. 2 : Caractéristiques des dépôts composites polis
(en grisé : zone où se déroule l'essai de frottement)

Les essais de frottement sur les dépôts composites polis montrent des variations du coefficient de frottement au cours de l'essai (Figure IV. 4a).

La phase d'accommodation des surfaces se produit lors des 10 premiers mètres et consiste en une rapide augmentation du coefficient de frottement suivie d'une diminution. Ainsi, le coefficient de frottement du dépôt APS 1 augmente rapidement d'une valeur nulle à 0,34 puis diminue aussitôt à 0,26. De la même façon, le coefficient de frottement du dépôt APS 2 atteint la valeur de 0,42 pour ensuite chuter à 0,26.

Après cette phase d'adaptation des surfaces, le coefficient de frottement de APS 1 augmente progressivement jusqu'à se stabiliser, à partir d'environ 300 m, autour d'une valeur de 0,45. Le comportement en frottement du dépôt APS 2 se distingue de celui du dépôt APS 1 jusqu'à 300 m. Le coefficient de frottement de APS 2 augmente rapidement à une valeur de 0,42. A partir de 40 m, il croît progressivement jusqu'à garder une valeur constante de 0,45, à partir de 300 m, identique à celle du dépôt APS 1.

La mesure de la perte de matière par profilométrie et le calcul des coefficients d'usure (Figure IV. 4b) montrent que le dépôt APS 2, le plus renforcé, est le plus résistant à l'usure (contrairement à ce qui a été observé pour les échantillons rugueux). L'antagoniste en alumine frottant contre ce dépôt est moins usé (environ 2 fois moins) que celui frottant contre le dépôt APS 1.

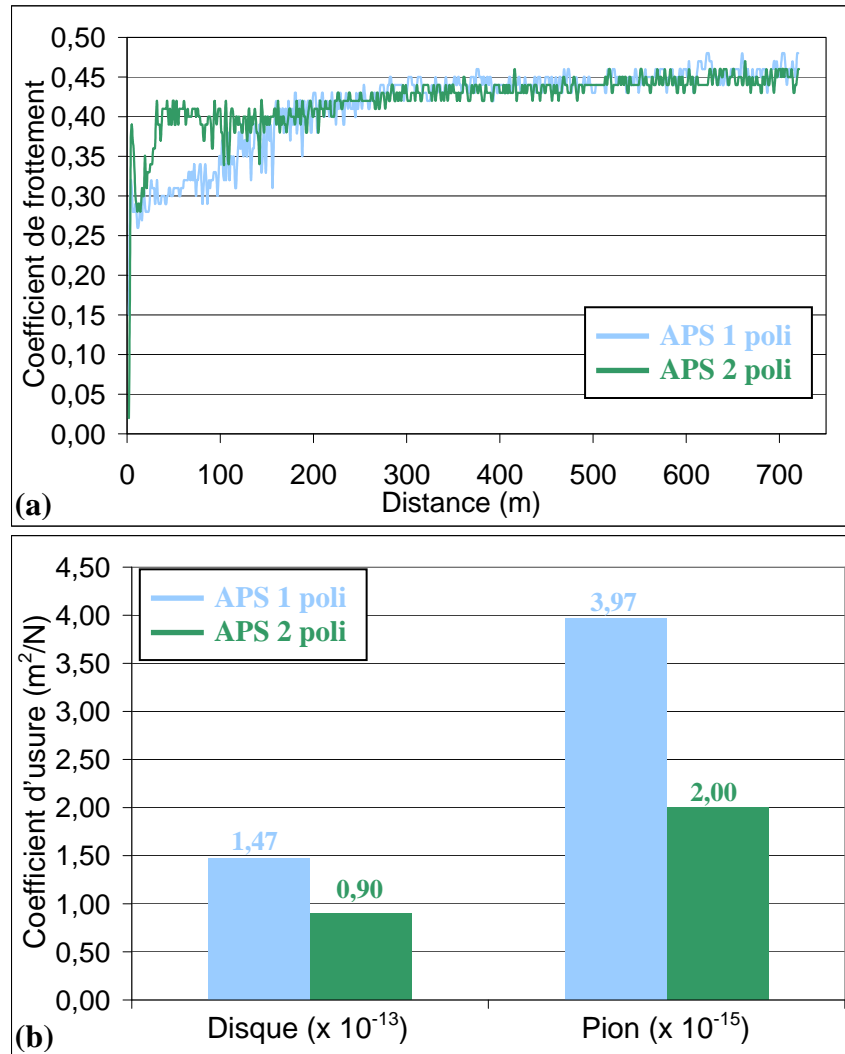


Figure IV. 4 : Caractéristiques tribologiques des dépôts APS 1 et APS 2 polis, (a) coefficient de frottement et (b) coefficient d'usure du disque et de la bille

1.1.2. Essais interrompus

Pour comprendre dans la première partie de l'essai (entre 0-200 m) les différents comportements en frottement des dépôts composites polis, des essais interrompus de même durée que ceux continus ont été entrepris. Il s'agit d'étudier, tout d'abord, les variations du coefficient de frottement (Figure IV. 5, distance de 0-400 m) et de les coupler ensuite avec des observations métallographiques des surfaces usées (§ 1.2.1). A chaque arrêt de l'essai, les débris d'usure générés par le frottement sont enlevés des pistes d'usure et l'échantillon et le pion en alumine sont nettoyés avec de l'éthanol dans un bain à ultrasons.

Pour le dépôt APS 1, l'évolution du coefficient de frottement est quasi identique à celle observée lors de l'essai continu, le coefficient de frottement étant néanmoins légèrement inférieur (Figure IV. 5a). En revanche, après la phase d'accommodation des surfaces, le coefficient de frottement du dépôt APS 2, ayant la proportion d'alumine la plus élevée, se stabilise plus lentement que lors de l'essai continu (Figure IV. 5b).

Les débris d'usure étant enlevés à chaque arrêt de l'essai, leur influence sur le frottement est mise en évidence : la création de débris d'usure au cours de l'essai continu pour le dépôt APS 2 et leur piégeage entre la bille et le pion entraîne une augmentation du coefficient de frottement et une stabilisation plus rapide de celui-ci. Cette variation du coefficient de

frottement n'est observée que pour le dépôt APS 2, le plus renforcé. Ceci souligne donc l'influence prépondérante de la proportion de débris d'alumine dans les débris d'usure et ainsi l'influence de la proportion d'alumine sur les propriétés tribologiques des dépôts.

La mesure du volume de matière usée en fonction de la distance de glissement montre qu'en début d'essai, l'usure est quasiment identique pour les deux dépôts et les deux pions. A partir d'une distance de 100 m, l'usure du dépôt APS 1 et de l'antagoniste associé est plus prononcée (Figure IV. 6), ce qui semble indiquer la formation d'un troisième corps dont les propriétés et la composition vont influencer sur leur résistance à l'usure. Ici, le troisième corps apparaît plus abrasif pour la bille frottant contre le dépôt APS 1.

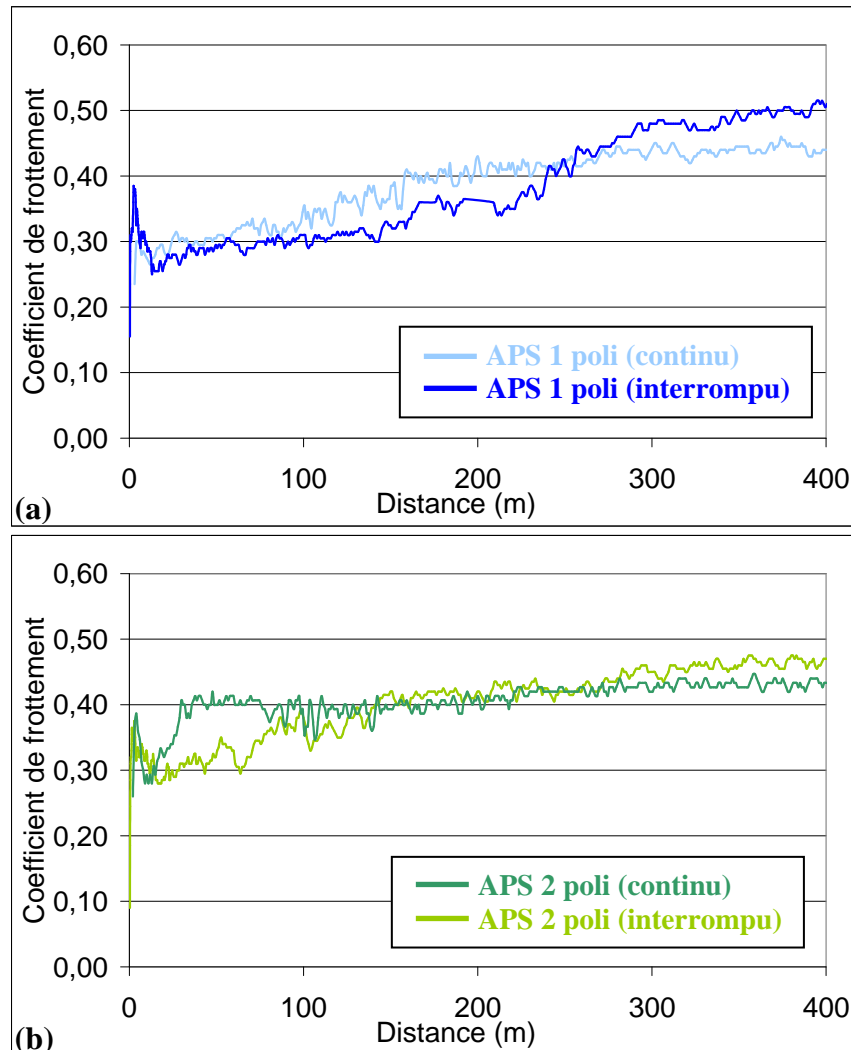


Figure IV. 5 : Evolution du coefficient de frottement lors des essais continus et interrompus sur les dépôts polis (a) APS 1 et (b) APS 2

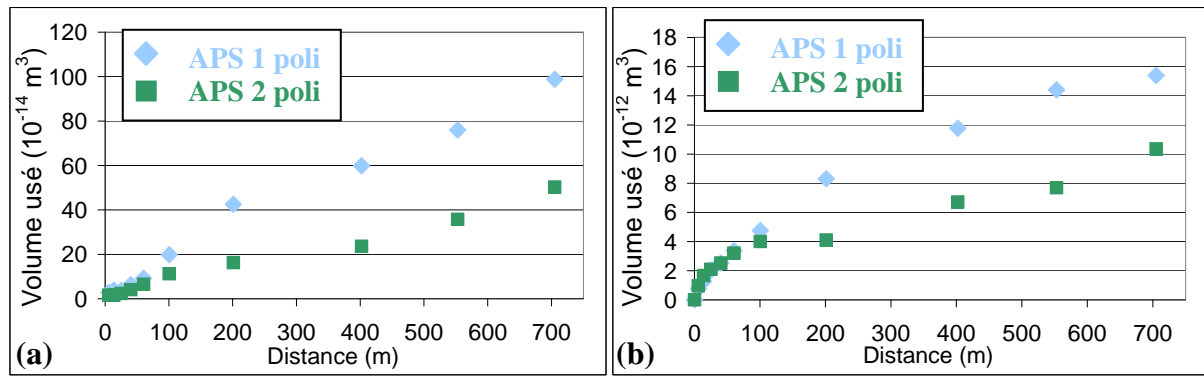


Figure IV. 6 : Volume de matière usée pour (a) les dépôts et (b) les antagonistes en alumine

1.2. Usure des dépôts

A la suite de ces essais de frottement, des observations au microscope électronique à balayage (MEB), associées à des analyses EDS, des pistes d'usure des dépôts composites (§ 1.2.1) ainsi que des débris d'usure générés lors des essais (§ 1.2.2), ont été entreprises afin d'appréhender les mécanismes d'usure de ces dépôts.

Sur chaque image MEB, le sens de glissement de la bille d'alumine est indiqué par une flèche.

1.2.1. Etude des pistes d'usure

1.2.1.1. Usure de la matrice

Lors de la phase d'adaptation des surfaces, l'observation au MEB des pistes d'usure des deux dépôts montre l'apparition de stries d'usure (Figure IV. 7a) qui peuvent être dues aux aspérités de l'antagoniste en alumine ou au mouvement des débris d'usure. Au cours de cette phase, le relief est atténué par l'élimination des aspérités par cisaillement avec émission de débris ou par déformation plastique. Quelques zones oxydées sont observées sur la piste d'usure (Figure IV. 7b), indiquant qu'un phénomène d'oxydation est survenu au cours du frottement en glissement.

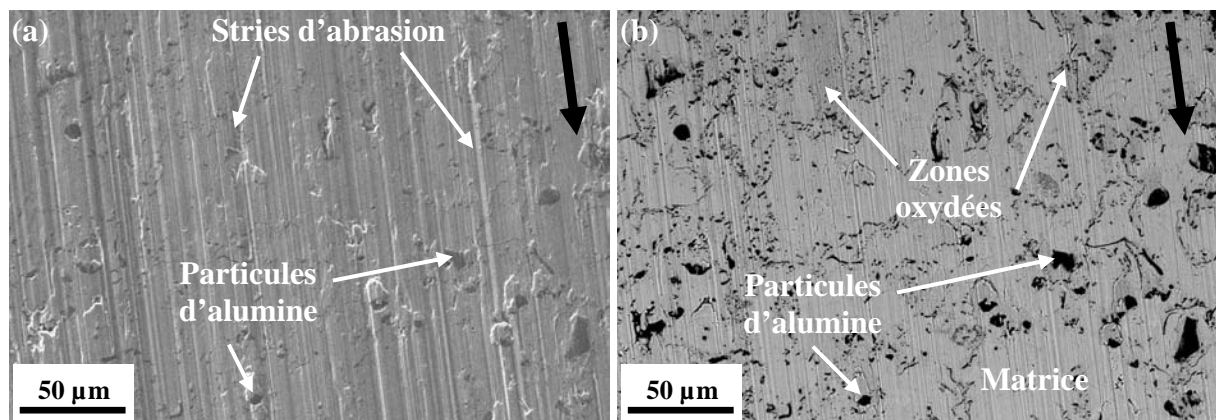


Figure IV. 7 : Images MEB (contrastes topographique et chimique) des pistes d'usure lors de la phase d'adaptation des surfaces (flèche noire : sens de glissement). Présence (a) de stries d'abrasion et (b) de zones oxydées

Au cours de l'essai, le nombre de zones oxydées augmente sur la surface de la piste sans la recouvrir totalement (Figure IV. 8a). Il s'agit de fines couches d'oxyde d'épaisseur

hétérogène évaluée à quelques microns (Figure IV. 8b). Les analyses EDS montrent que l'oxydation de la matrice métallique lors du frottement est responsable de la formation de ces films d'oxyde (Figure IV. 9).

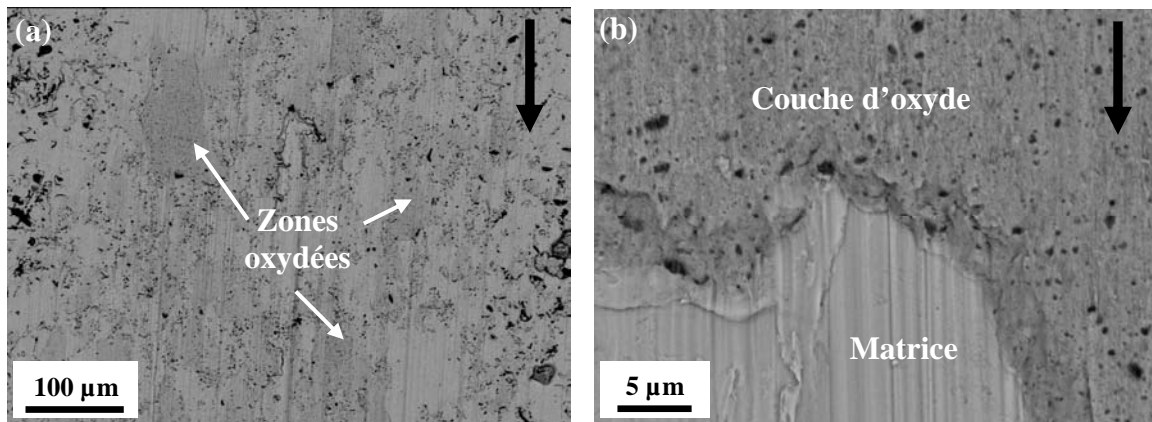


Figure IV. 8 : Images MEB (contraste chimique) des couches d'oxyde, (a) à faible grandissement et (b) à fort grandissement

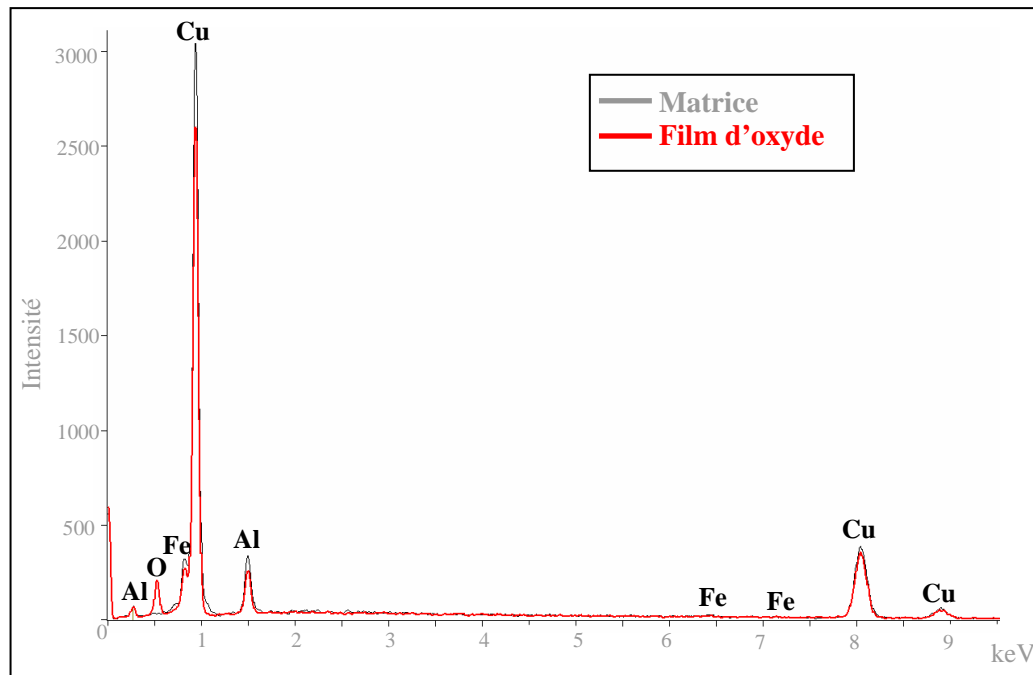


Figure IV. 9 : Analyses EDS de la matrice et d'un film d'oxyde

Ces couches d'oxyde sont sollicitées par le pion en alumine, ce qui entraîne une augmentation de la teneur en oxygène dans certaines zones (en gris foncé, Figure IV. 10a et 10b), leur fissuration et leur fragmentation (Figure IV. 10c). Les particules d'alumine ainsi que la matrice sont alors de nouveau visibles sur la piste d'usure, dans les zones où des fragments de couche d'oxyde ont été délamés (Figure IV. 10d).

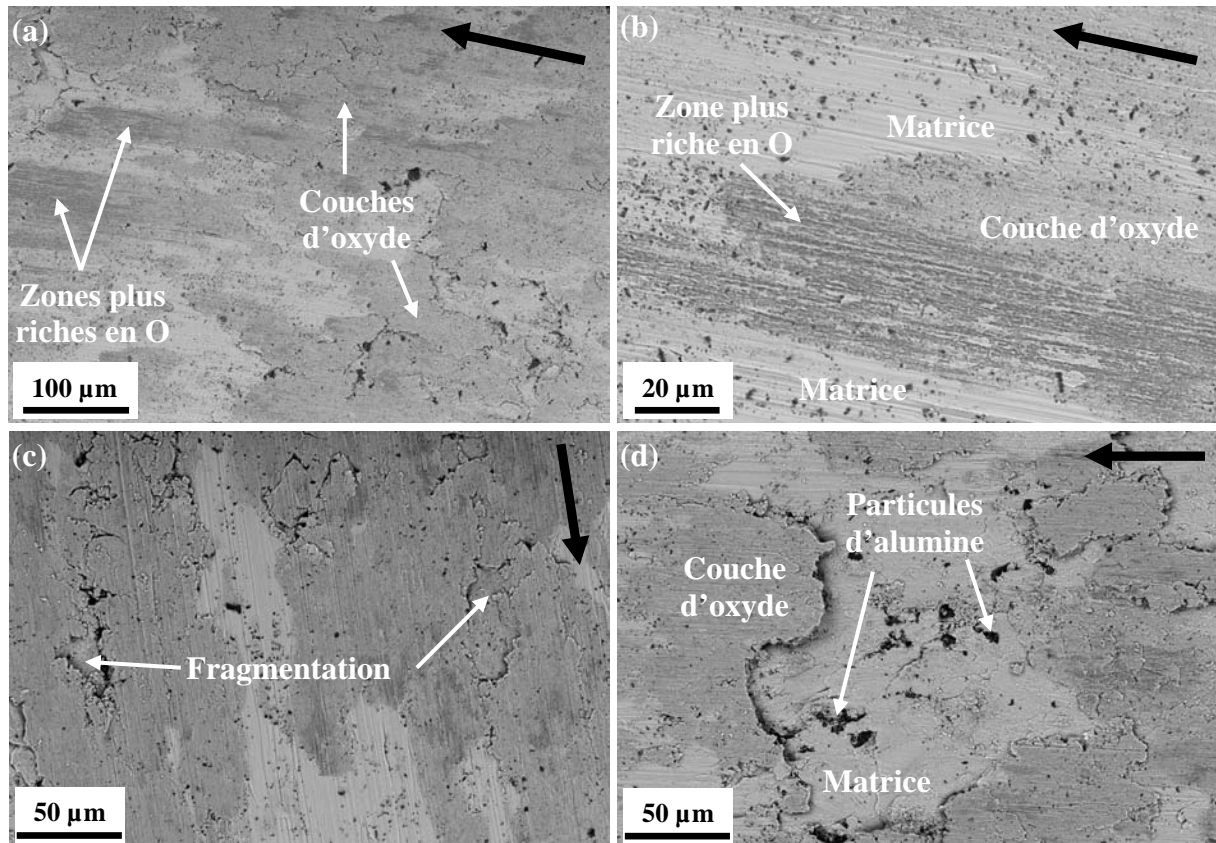


Figure IV. 10 : Usure des couches d'oxyde, (a), (b) augmentation de la teneur en oxygène, (c) fragmentation et (d) délamination par plaques

1.2.1.2. Usure des particules d'alumine

En début d'essai, les particules d'alumine sont plus ou moins visibles à la surface de la piste (Figure IV. 11a). Elles ne sont pas fissurées et un phénomène de « beurrage » de la matrice (ductile) est observé sur ces particules (Figure IV. 11b). Cela indique une bonne cohésion des particules de renfort avec la matrice et leur bonne tenue mécanique. Par conséquent, la matrice autour des particules s'use plus rapidement, les laissant en relief. L'absence de matière autour des particules finit par entraîner leur usure sous forme de débris qui se retrouvent piégés sur la piste d'usure (Figure IV. 11c). L'agglomération des couches d'oxyde (décrites § 1.2.1.1) est facilitée par le relief des particules d'alumine : certaines couches sont compactées en amont des particules (par rapport au sens de glissement, flèche noire) et également sur celles-ci, montrant la tendance à l'adhésion des oxydes sur les particules d'alumine (Figure IV. 11d).

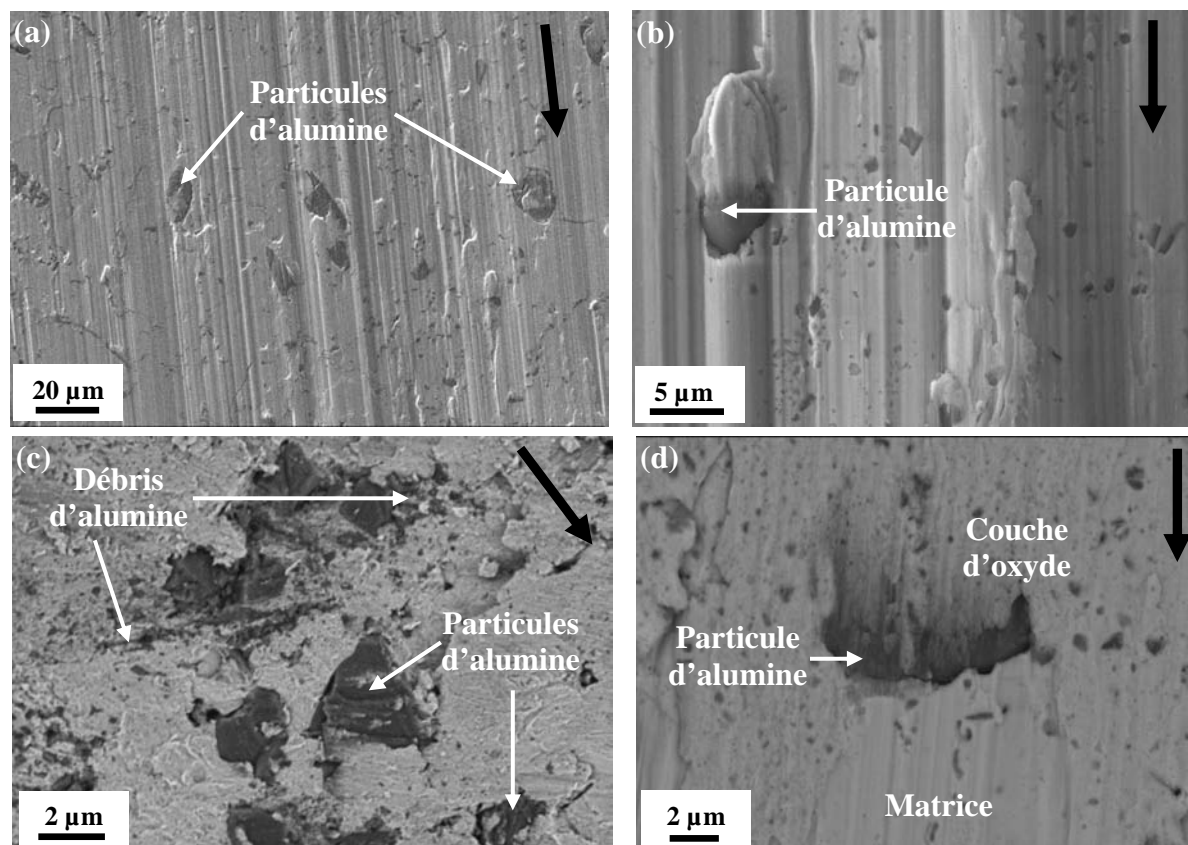


Figure IV. 11 : Voisinage des particules d'alumine au cours de l'essai, (a), (b) « beurrage » de la matrice, (c) usure de la matrice et des particules d'alumine et (d) rôle des particules d'alumine sur l'adhésion des couches d'oxyde (contraste chimique)

1.2.1.3. Usure des oxydes interlamellaires

Dans certaines zones où des fragments de couche d'oxyde ont été délamинés, des phases sous la forme de feuillets de fine épaisseur ont été observées (Figure IV. 12). Les analyses EDS ont montré que ce sont des phases principalement constituées d'aluminium et d'oxygène (Figure IV. 13). Comme elles sont localisées dans des zones avec un enlèvement de matière par usure et que l'accessibilité de certaines zones rend impossible le contact entre la bille et le film oxydé (Figure IV. 12c), la formation de ces films ne peut pas être due au frottement du pion d'alumine. Il s'agit plutôt d'une des phases constitutives du dépôt. Ces feuillets sont attribués aux oxydes interlamellaires formés par oxydation de la poudre de bronze d'aluminium lors de la projection (chapitre III, § 1.2.3).

Au cours de l'essai d'usure, ces oxydes ainsi révélés sont soumis au frottement de l'antagoniste en alumine, ce qui entraîne leur rapide fragmentation (Figure IV. 14a) du fait de leur caractère fragile (faible épaisseur et dureté relativement élevée (chapitre III, § 2.3.2.1)). Les fragments d'oxyde formés, pouvant atteindre 1-2 microns en taille, sont ensuite observés affleurant la surface de la matrice (Figure IV. 14b et 14c). Cela peut s'expliquer par la différence de dureté entre la matrice et l'oxyde interlamellaire déterminée par nanoindentation (chapitre III, § 2.3.2) : les débris d'oxyde plus durs viennent s'enchâsser dans la matrice ductile.

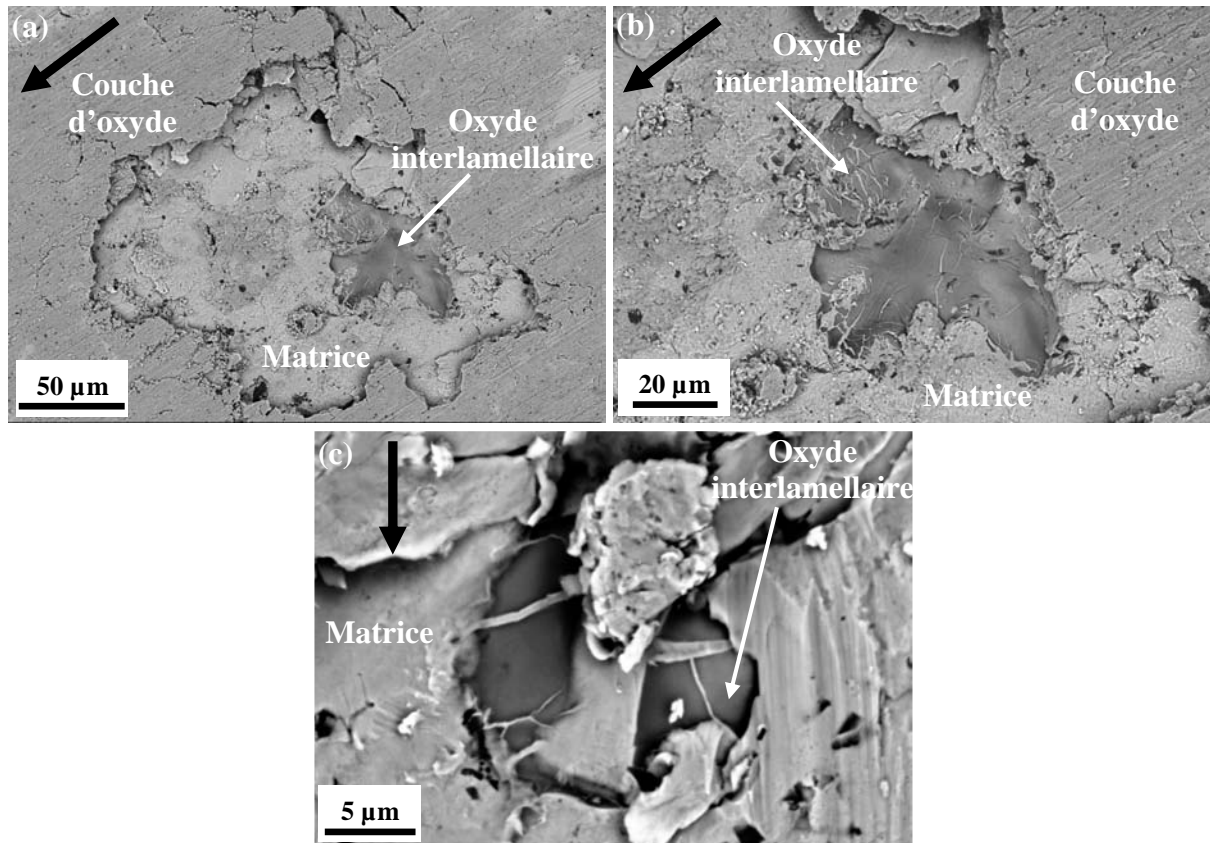


Figure IV. 12 : Images MEB (contraste topographique) des oxydes interlamellaires : vues de dessus

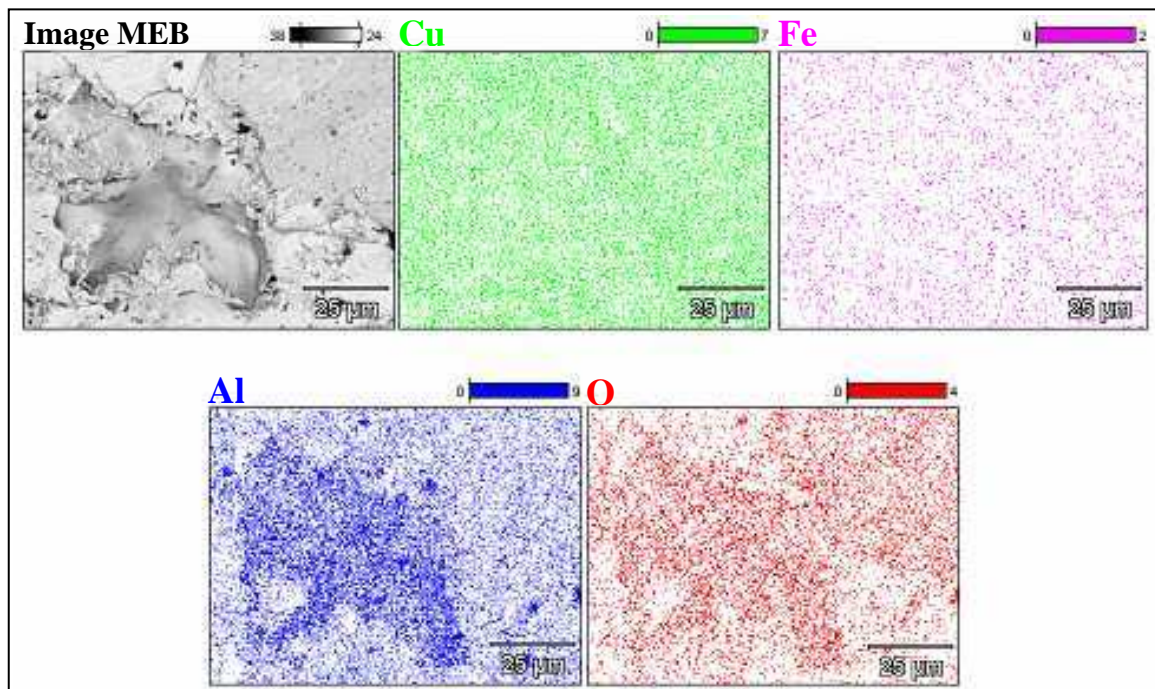


Figure IV. 13 : Analyse qualitative en EDS (cartographies X) sur un oxyde interlamellaire

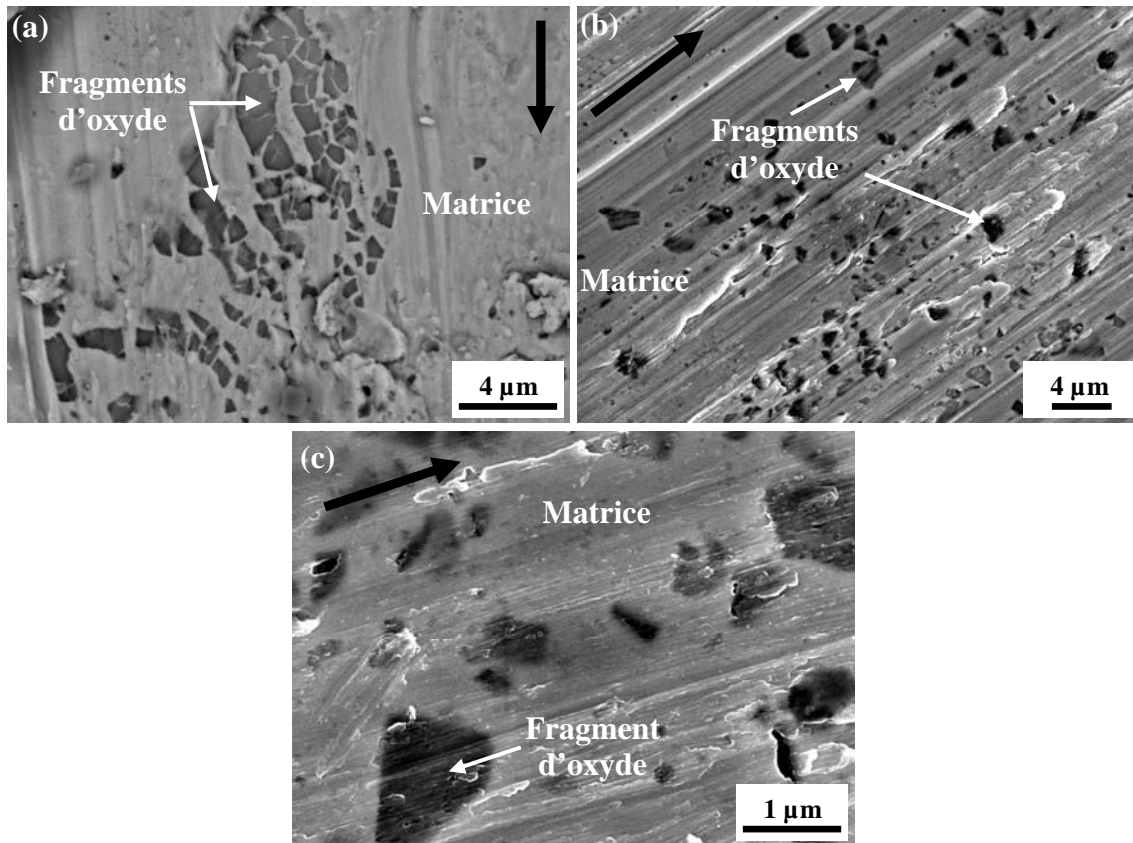


Figure IV. 14 : Images MEB (contraste chimique) (a) de la fragmentation des oxydes interlamellaires et (b), (c) des débris d'oxyde enchâssés dans la matrice

1.2.1.4. Etude de la zone de contact

Les pistes d'usure des dépôts composites ont également été observées en coupe transversale (perpendiculaire à la direction de glissement) pour étudier la zone de contact en fin d'essai (Figure IV. 15).

Pour les deux dépôts composites, les observations au MEB montrent la présence de films ayant une structure caractéristique à l'interface entre l'échantillon et le pion en alumine, qui seront désignés le terme « tribofilm » dans la suite de ce mémoire (Figure IV. 15a, 15b et 15c). Ils sont discontinus et peuvent atteindre jusqu'à 150 microns de largeur (la piste d'usure faisant environ 1 mm de large) et 8 microns de profondeur. Ces films apparaissent denses et constitués de fins débris agglomérés dont la taille et la composition varient (Figure IV. 15c et 15d).

Les analyses EDS de ces tribofilms en coupe confirment celles réalisées en surface (Figure IV. 9), à savoir qu'ils sont constitués des éléments de la matrice et d'oxygène. De plus, les cartographies X réalisées par microsonde de Castaing (Figure IV. 16) permettant de visualiser la répartition qualitative des différents éléments, associées à des profils quantitatifs de concentration (Figure IV. 17), mettent en évidence l'oxydation du cuivre. La répartition et la concentration (4% massique) du fer reste homogène au sein du tribofilm. Des oxydes de cuivre tels que Cu_2O et CuO ont pu être formés au cours du frottement [ZHA04]. Des analyses en Diffraction des RX permettraient de le vérifier, à condition que la proportion de ces oxydes dans le tribofilm soit suffisamment importante. A défaut, la composition de ces oxydes de cuivre pourrait être déterminée par microscopie électronique à transmission (MET). Des débris riches en aluminium et oxygène sont également visibles sur les cartographies X

(Figure IV. 16). L'usure des renforts et/ou du pion en alumine et/ou des oxydes interlamellaires peut être à l'origine de ces débris dans ce film (Figure IV. 15c). Des zones plus oxydées, déjà mises en évidence lors de l'étude des pistes d'usure en surface (Figure IV. 10a et 10b), sont rencontrées aussi bien à la surface du tribofilm (phases en gris foncé, Figure IV. 15c), que réparties sur toute l'épaisseur du film (Figure IV. 15e). Les cartographies X d'un tribofilm (Figure IV. 16) témoignent de cette répartition.

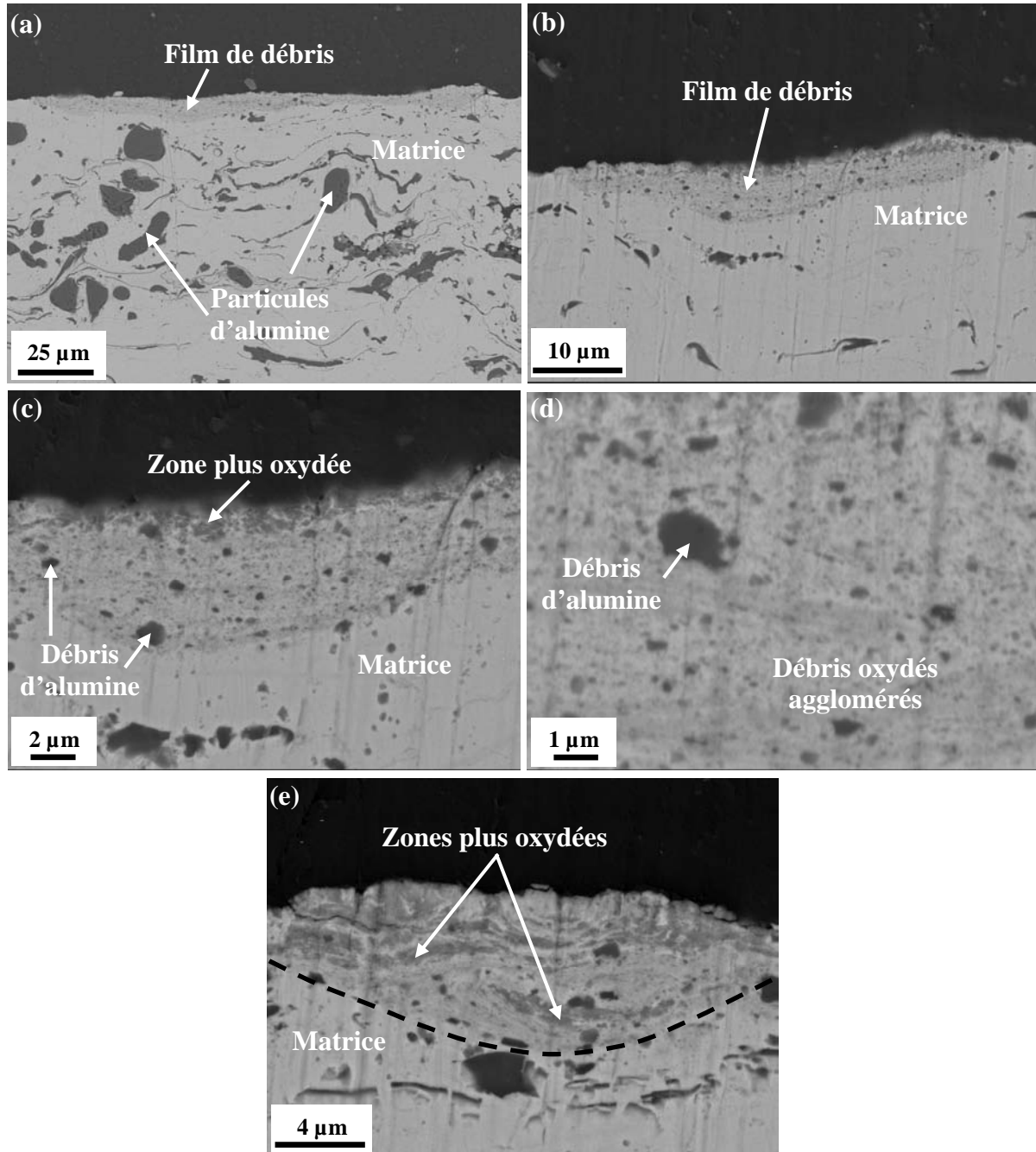


Figure IV. 15 : Images MEB (contraste chimique) en coupe du film de débris, (a), (b) à faible grandissement et (c), (d), (e) à fort grandissement

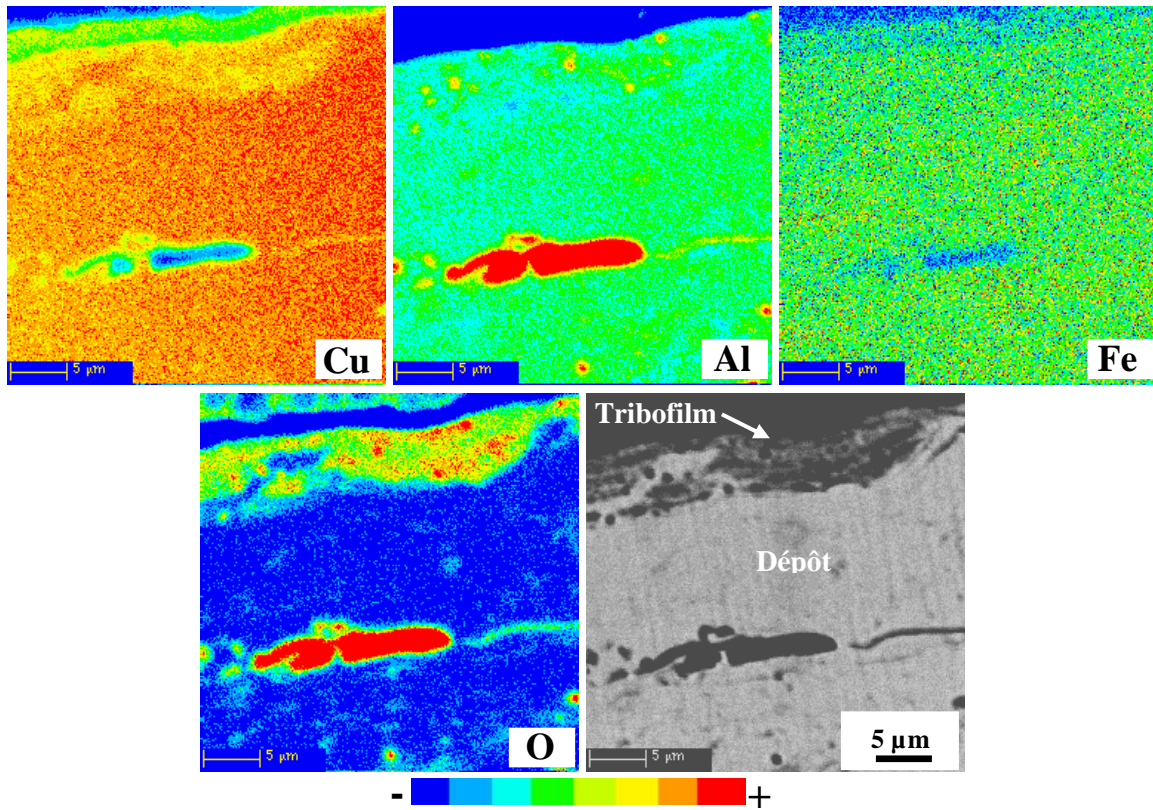


Figure IV. 16 : Cartographies X du tribofilms (éléments Cu, Al, Fe et O) et image électronique correspondante

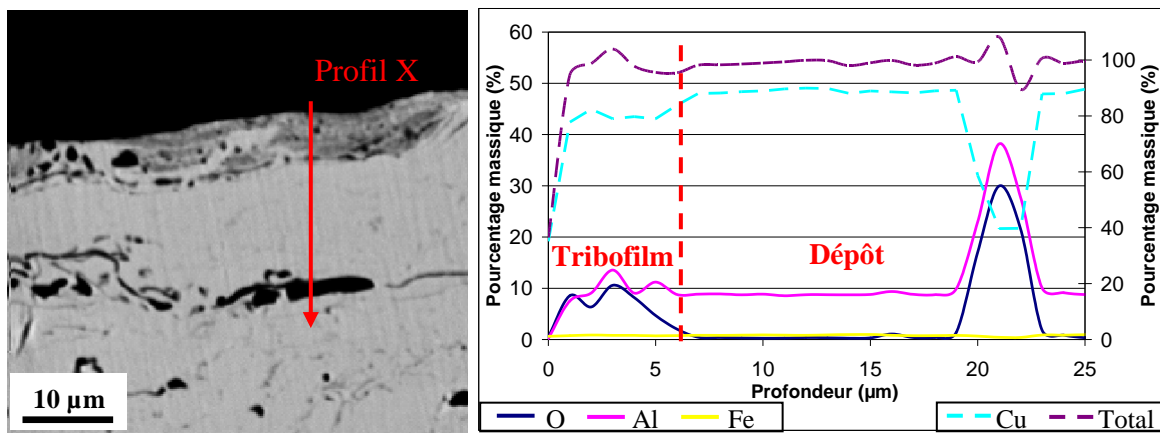


Figure IV. 17 : Image MEB (contraste chimique) d'un dépôt composite et profils X correspondants

Dans certaines zones du tribofilms où l'épaisseur est relativement importante (supérieure à 5 microns), des fissures ainsi qu'un début de fragmentation ont été constatés (Figure IV. 18). Des débris d'usure sous la forme de fragments vont donc être générés du fait de la sollicitation cyclique du pion sur le tribofilms.

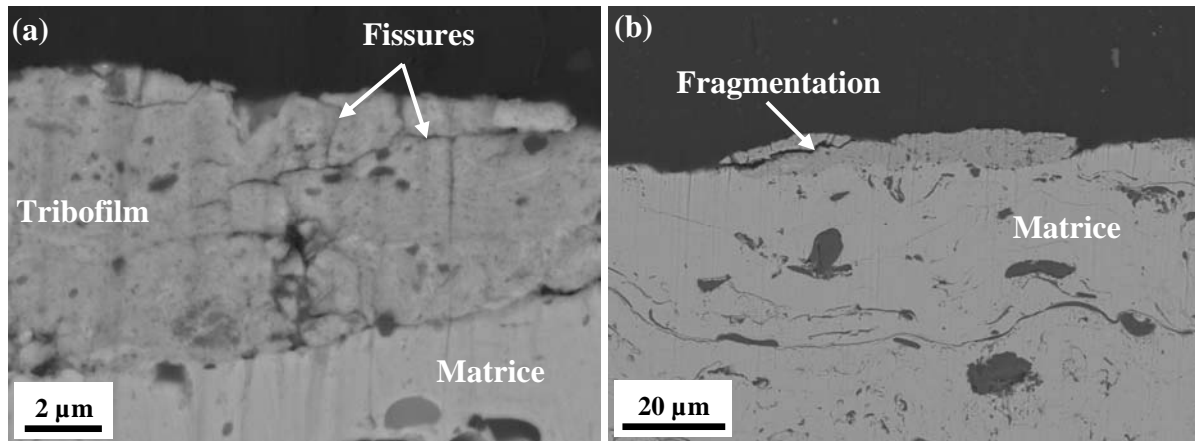


Figure IV. 18 : Images MEB (contraste chimique) en coupe de (a) la fissuration et (b) la fragmentation du tribofilm

1.2.2. Etude des débris d'usure

La morphologie et la composition des débris d'usure, générés par le frottement au cours des essais d'usure, ont été étudiées.

A la fin des essais continus sur les deux dépôts composites, les débris d'usure montrent deux types de morphologies : ils se présentent sous la forme de plaquettes de taille supérieure à 25 microns (Figure IV. 19a) et de fins débris de quelques microns Figure IV. 19b).

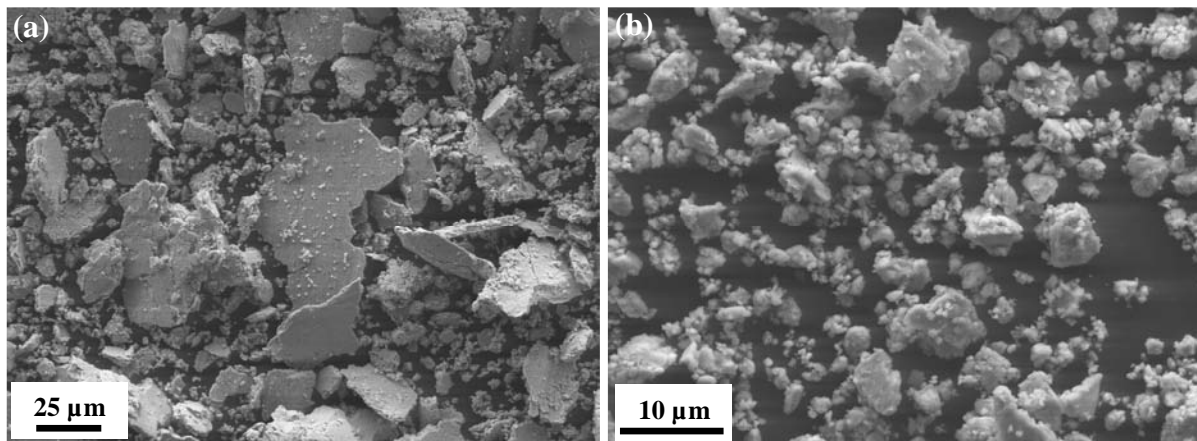


Figure IV. 19 : Morphologies des débris d'usure, (a) plaquettes et (b) fins débris

Les fins débris sont constitués principalement de débris oxydés provenant de la matrice. Un très faible nombre de débris d'alumine a été retrouvé parmi ces débris libres. Aucun débris provenant de la bille d'alumine n'a été observé, certainement du fait de leur taille nanométrique.

A plus fort grandissement, l'observation des débris sous forme de plaquettes d'épaisseur de quelques microns montre des agglomérats de fins débris (Figure IV. 20a). A la surface des plaquettes, des fragments d'oxyde issus de l'usure des oxydes interlamellaires sont visibles, enchâssés dans la matrice (Figure IV. 20b). Des débris d'alumine sont également observés au sein des plaquettes (Figure IV. 20c et 20d). Les débris plus ou moins oxydés provenant de la matrice constituent la majeure partie des plaquettes (Figure IV. 20d et 20e). Dans certaines plaquettes, des zones plus riches en oxygène (décrites § 1.2.1.1 et § 1.2.1.4) sont présentes à la surface (Figure IV. 20e).

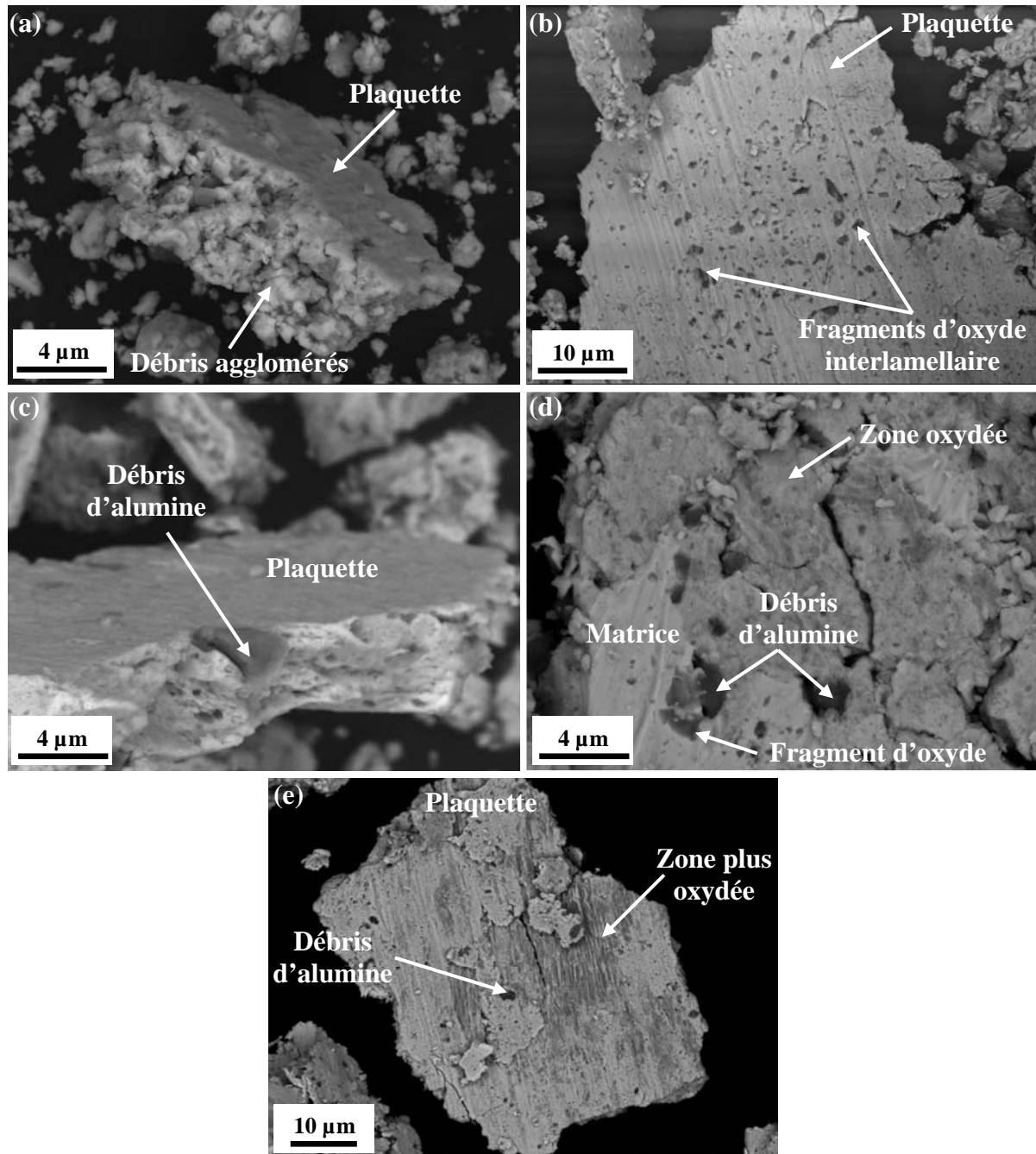


Figure IV. 20 : Composition des plaquettes, (a) débris agglomérés, (b) fragments d'oxyde, (c), (d) débris d'alumine et (d), (e) matrice oxydée

Ces plaquettes sont donc constituées de différents débris compactés, provenant de l'usure des phases constitutives du dépôt (matrice, particules d'alumine et oxydes) et sont formées lors de la fragmentation des tribofilms décrite au § 1.2.1.4.

1.3.Synthèse des résultats

Une synthèse de l'étude tribologique des dépôts composites particuliers est présentée dans le schéma suivant (Figure IV. 21), avec la démarche suivie et les résultats principaux des essais « pion-disque ». A partir de ces résultats, des mécanismes d'usure pour ces dépôts composites seront proposés dans le chapitre suivant (chapitre V).

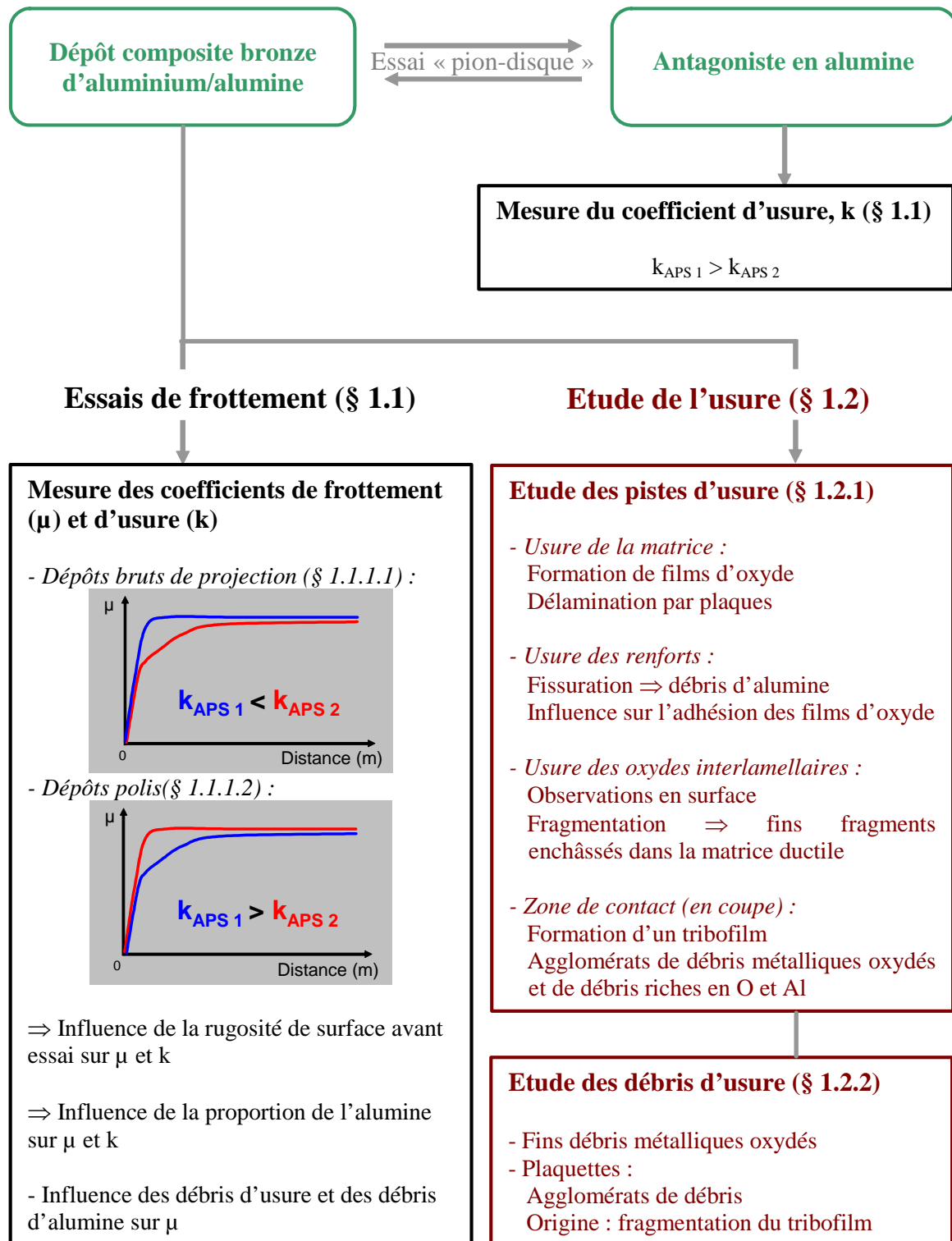


Figure IV. 21 : Schéma récapitulatif de l'étude et des principaux résultats

2. Etude tribologique des dépôts composites à structure lamellaire

Les deux dépôts composites à base de titane, choisis lors de l'étude microstructurale (chapitre III, § 3.4), ont été soumis à des essais de frottement de type « pion-disque » en régime non lubrifié. Les essais ont été effectués à température ambiante et à humidité relative gardée autour de 25%. L'antagoniste en alumine (bille de 6mm de diamètre) a été appliqué

sur le disque avec une charge de 2N et la vitesse de glissement du disque a été choisie à $0,13 \text{ m.s}^{-1}$.

Pour le tribosystème ainsi défini, les caractéristiques tribologiques (§ 2.1) des dépôts composites bruts de projection ont été tout d'abord déterminées lors d'essais de frottement continu et interrompu (§ 2.1.1). Le rôle de l'état de surface des dépôts composites sur ces caractéristiques a pu être étudié lors d'essais continus sur échantillons polis (§ 2.1.2). Des observations métallographiques des pistes et des débris d'usure (§ 2.2) pour ces essais continus et interrompus ont été réalisées pour déterminer l'influence des paramètres microstructuraux des dépôts et ensuite identifier leurs mécanismes (chapitre V).

2.1. Essais de frottement

Des essais de frottement avec différents rayons de giration ont été entrepris sur un même échantillon afin de vérifier la reproductibilité des essais. Les courbes de frottement présentées dans ce paragraphe sont représentatives de ces essais.

2.1.1. Essais sur dépôts bruts de projection

Dans un premier temps, les essais de frottement ont été menés sur les deux dépôts composites nitrurés, RPS et HPRPS, bruts de projection (Figure IV. 22).

Ces deux dépôts se différencient principalement par la proportion de nitrures au sein du dépôt et le taux de porosité (chapitre III, § 3.4.1). L'influence de ces deux principales caractéristiques microstructurales sur les propriétés tribologiques sera ainsi étudiée (§ 2.1.1.1). Leurs principales caractéristiques (épaisseur, rugosité, taux de porosité et taux de nitrures) sont résumées dans le Tableau IV. 3.

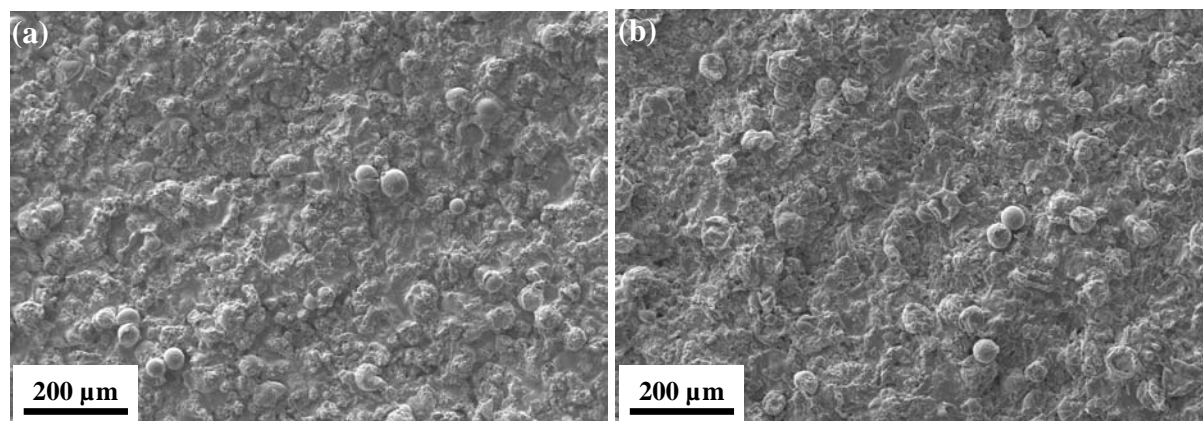


Figure IV. 22 : Images MEB (contraste topographique) de la surface des dépôts bruts de projection avant essai de frottement, (a) RPS et (b) HPRPS

Dépôt	Epaisseur (μm)	R_a (μm)	Taux de porosité (%)	Taux de nitrures (Aire du pic TiN (200) ($I^*2\theta$))
RPS	173 ± 7	$6,25 \pm 0,28$	$1,0 \pm 0,2$	0,58
HPRPS	154 ± 5	$7,23 \pm 0,12$	$8,2 \pm 1,1$	0,86

Tableau IV. 3 : Caractéristiques des dépôts bruts de projection

2.1.1.1. Essais continus

Les premiers essais de frottement sur ces dépôts composites ont été effectués sans interruption de l'essai. Ils ont montré une évolution du coefficient de frottement et une résistance à l'usure différentes pour les dépôts composites RPS et HPRPS (Figure IV. 23).

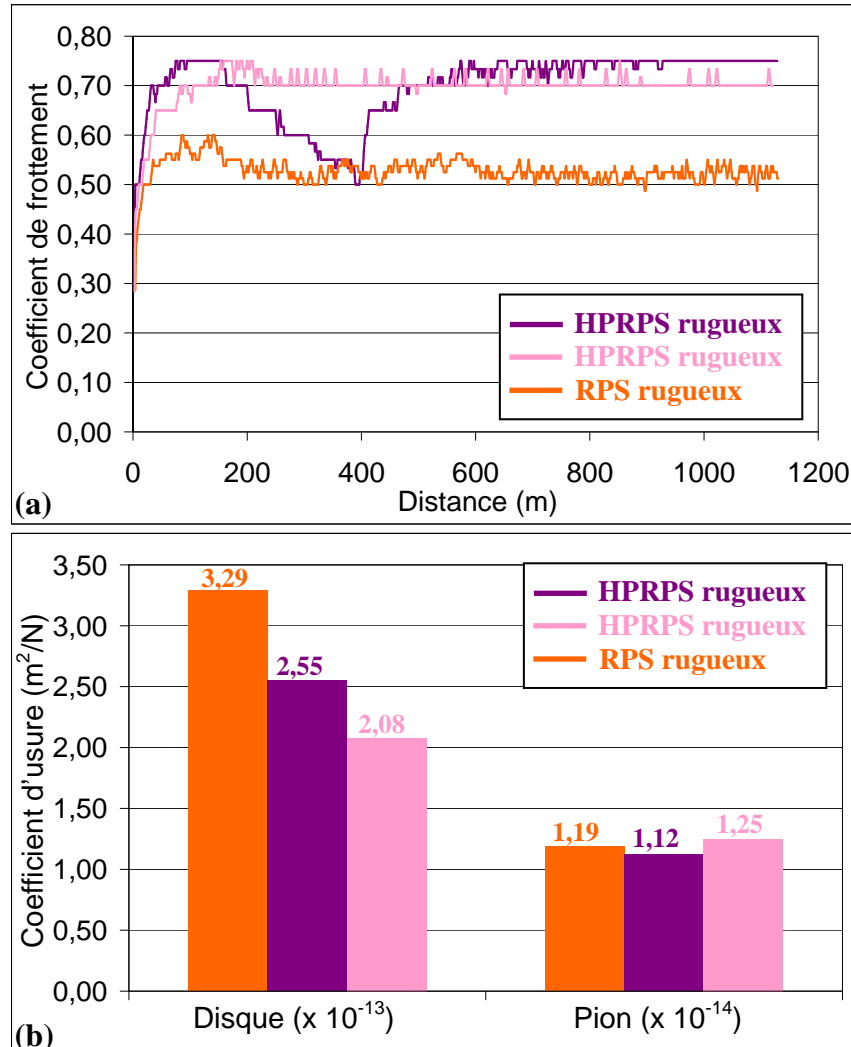


Figure IV. 23 : Caractéristiques tribologiques des dépôts bruts de projection, (a) coefficient de frottement et (b) coefficient d'usure du disque et de la bille

Ces essais de frottement ayant été répétés (au moins quatre fois) pour vérifier leur reproductibilité, deux comportements en frottement différents ont été rencontrés pour le dépôt HPRPS. Par contre, le dépôt RPS présente un seul type d'évolution du coefficient de frottement (Figure IV. 23a).

La phase d'accommodation des surfaces du disque et du pion entraîne une augmentation du coefficient de frottement d'une valeur nulle à une valeur de 0,55 pour le dépôt RPS et à 0,65-0,7 pour le dépôt HPRPS, au cours des 50 premiers mètres.

Après cette phase d'adaptation des surfaces, le coefficient de frottement du dépôt RPS continue d'augmenter légèrement jusqu'à 0,6 pour ensuite se stabiliser, à partir de 200 mètres, à environ 0,5. Le coefficient de frottement du dépôt HPRPS augmente légèrement jusqu'à une valeur maximale de 0,75. A partir d'environ 200 mètres, deux comportements distincts peuvent être observés. Le coefficient de frottement peut subir une brusque variation : une diminution jusqu'à 0,5 suivie d'une augmentation jusqu'à 0,75 est observée et à partir de 600

mètres, le coefficient de frottement se stabilise à cette valeur. Il peut également légèrement diminuer et se stabiliser à 0,7.

Pour ces essais de frottement, le taux d'usure a été déterminé pour chaque dépôt (disque) et chaque antagoniste (bille) correspondant. Les résultats (Figure IV. 23b) montrent que le dépôt composite RPS, le moins nitruré, est le moins résistant à l'usure. Les antagonistes en alumine présentent une usure quasi identique.

2.1.1.2. Essais interrompus

Les essais continus ayant mis en évidence deux types de comportements en frottement pour le dépôt HPRPS, des essais interrompus (Figure IV. 24) ont été entrepris sur ce dépôt pour expliquer les variations du coefficient de frottement observées. Ces essais ont ensuite été couplés à des observations de la piste d'usure (§ 2.1.2). A chaque arrêt de l'essai, les débris d'usure générés par le frottement sont enlevés de la piste d'usure puis l'échantillon et le pion en alumine sont nettoyés avec de l'éthanol dans un bain à ultrasons.

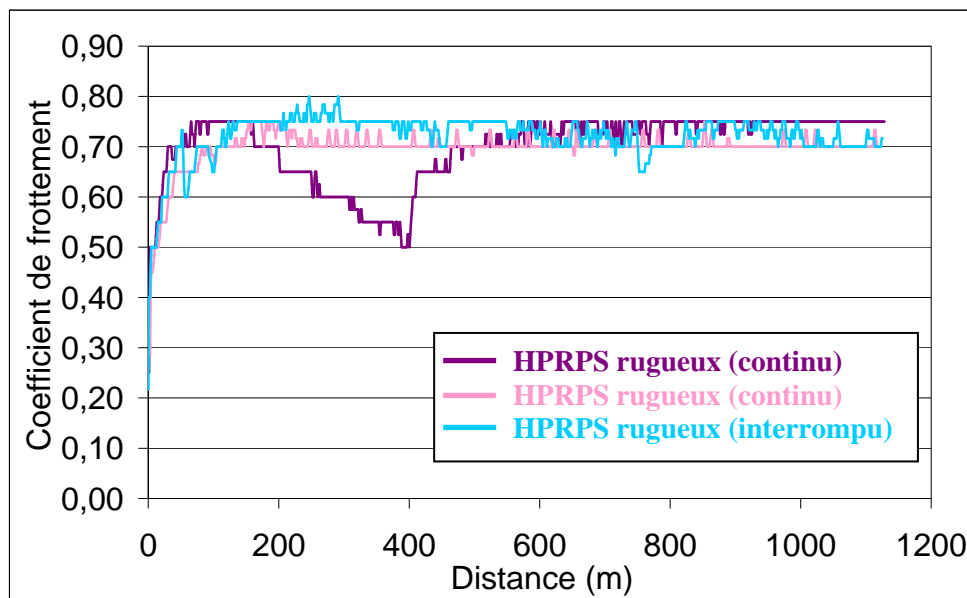


Figure IV. 24 : Evolution du coefficient de frottement lors des essais continus et interrompus sur le dépôt HPRPS

L'évolution du coefficient de frottement du dépôt HPRPS est identique à l'une de celles observées lors de l'essai continu (Figure IV. 24). Le coefficient de frottement augmente jusqu'à une valeur maximale de 0,75 et s'y stabilise. Aucune variation du coefficient de frottement n'est constatée après que la valeur maximale du coefficient de frottement a été atteinte. Les débris d'usure sont enlevés de la piste d'usure à chaque arrêt de l'essai, ils ont donc une influence bénéfique sur le coefficient de frottement sous certaines conditions. La morphologie et la composition de ces débris (présence de plus de débris de nitrures), ainsi que leur capacité à être piégés dans le contact pion/disque ont certainement un rôle déterminant sur le comportement en frottement de ces dépôts.

Pour le dépôt RPS, aucune variation du coefficient de frottement n'ayant été observée lors des essais continus, les débris d'usure ne jouent donc pas un rôle prépondérant sur l'évolution du coefficient de frottement au cours de l'essai.

2.1.2. Essais sur dépôts polis

Des essais de frottement continus ont été réalisés sur les dépôts RPS et HPRPS polis pour étudier le rôle de l'état de surface avant essai. Les principales caractéristiques de ces dépôts après polissage sont données dans le tableau IV.4. Après polissage manuel, le dépôt HPRPS est plus rugueux ($R_a = 0,21$) que le dépôt RPS ($R_a = 0,08$), ce qui s'explique par le nombre plus élevé de pores au sein du dépôt ainsi que par sa dureté plus élevée (chapitre III, § 2.3.2.1).

Dépôt	R_a (μm)	Taux de porosité (%)	Taux de nitrures (Aire du pic TiN (200) ($I^*2\theta$))
RPS	$0,08 \pm 0,01$	$1,0 \pm 0,2$	0,58
HPRPS	$0,21 \pm 0,02$	$8,2 \pm 1,1$	0,86

Tableau IV. 4 : Caractéristiques des dépôts RPS et HPRPS polis

Les courbes de frottement des échantillons polis (Figure IV. 25) montrent une évolution quasi identique en début d'essai (0-250 mètres) à celles rencontrées lors des essais sur échantillons rugueux (§ 2.1.1.1, Figure IV. 23a). La phase d'accommodation des surfaces entraîne une augmentation du coefficient de frottement d'une valeur nulle à une valeur de 0,4 pour le dépôt RPS et à 0,55 pour le dépôt HPRPS, au cours des 10 premiers mètres. La rugosité moins élevée en début d'essai crée moins de résistance au frottement. Ainsi, des coefficients de frottement légèrement plus faibles sont observés. Après cette phase d'adaptation des surfaces (entre 10 et 250 mètres), le coefficient de frottement du dépôt RPS continue d'augmenter légèrement jusqu'à 0,5 pour ensuite se stabiliser à 0,45. Pour le dépôt HPRPS, le coefficient de frottement augmente lentement jusqu'à une valeur maximale de 0,80 et se stabilise.

A partir de 250 mètres, le coefficient de frottement du dépôt RPS croît graduellement pour atteindre la valeur de 0,7 à partir de 600 mètres. Le coefficient de frottement du dépôt HPRPS diminue légèrement pour se stabiliser à 0,7. La courbe de frottement du dépôt RPS montre une nette transition se produisant à partir de 250 mètres (forte augmentation du coefficient de frottement) qui semble indiquer l'influence du substrat sur le coefficient de frottement. Cette hypothèse est confirmée par l'observation au MEB des pistes d'usure qui révèle des zones sans dépôt (Figure IV. 26a). Qui plus est, l'observation du dépôt HPRPS en coupe montre la présence de quelques débris d'acier inoxydable incrustés dans le dépôt (Figure IV. 26b). Cela laisse supposer que ces dépôts ont une épaisseur hétérogène du fait du polissage manuel. Les essais de frottement sur les deux échantillons polis ont atteint le substrat et les résultats ne sont donc pas représentatifs du tribosystème défini précédemment. Néanmoins, si l'épaisseur de dépôt avait été suffisamment grande, il est possible d'envisager des comportements en frottement des dépôts composites polis identiques à ceux des dépôts bruts de projection et donc des mécanismes d'usure communs.

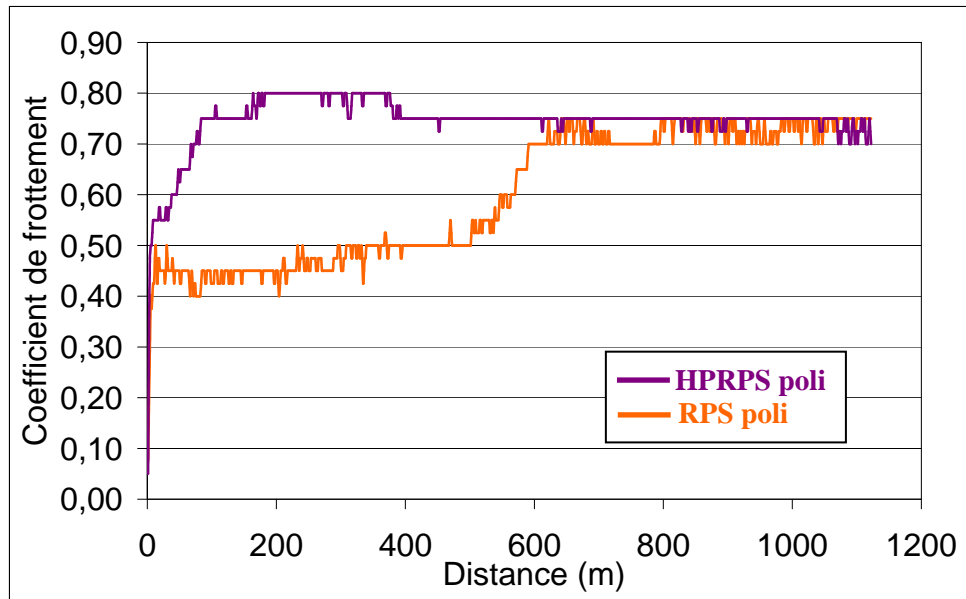


Figure IV. 25 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance pour les dépôts composites polis

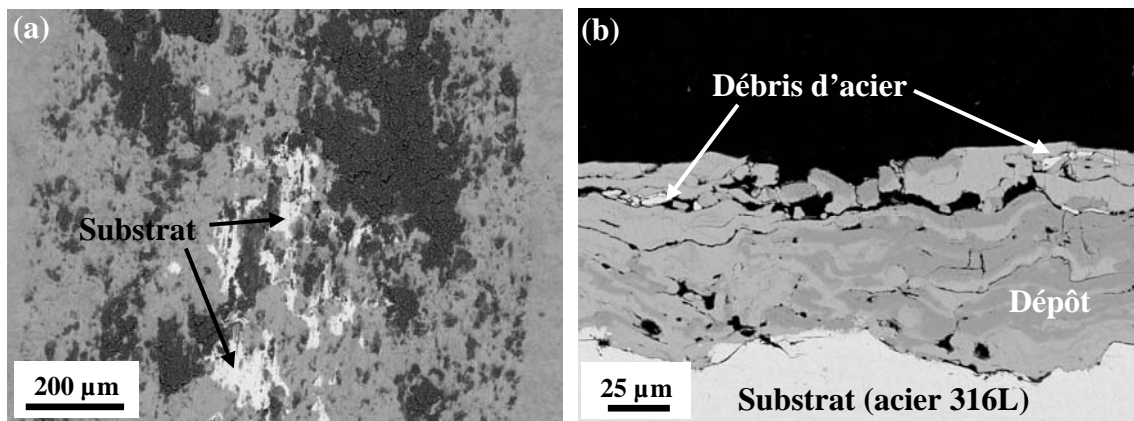


Figure IV. 26 : Mise en évidence du substrat après polissage de la surface des dépôts composites, (a) surface du dépôt RPS et (b) dépôt HPRPS en coupe

2.2. Usure des dépôts

Pour identifier les mécanismes d'usure de ces dépôts composites, les pistes d'usure (§ 2.2.1), ainsi que les débris d'usure (§ 2.2.2) générés lors des essais « pion-disque », ont été étudiés par microscopie électronique à balayage, associées à des analyses EDS.

Sur chaque image MEB, le sens de glissement de la bille d'alumine est indiqué par une flèche.

2.2.1. Etude des pistes d'usure

2.2.1.1. Usure de la matrice

En début d'essai, lors de la phase d'adaptation des surfaces, une plastification des aspérités de la surface des dépôts, celles de la matrice (ductile), se produit. Les stries d'usure observées sur la piste d'usure indiquent la présence de débris d'usure due très certainement à l'élimination des aspérités par cisaillement ou par déformation plastique (Figure IV. 27a). A

plus fort grandissement, l'observation des pistes d'usure au MEB montre la présence, en début d'essai, de quelques zones oxydées et de débris d'usure oxydés (Figure IV. 27b)

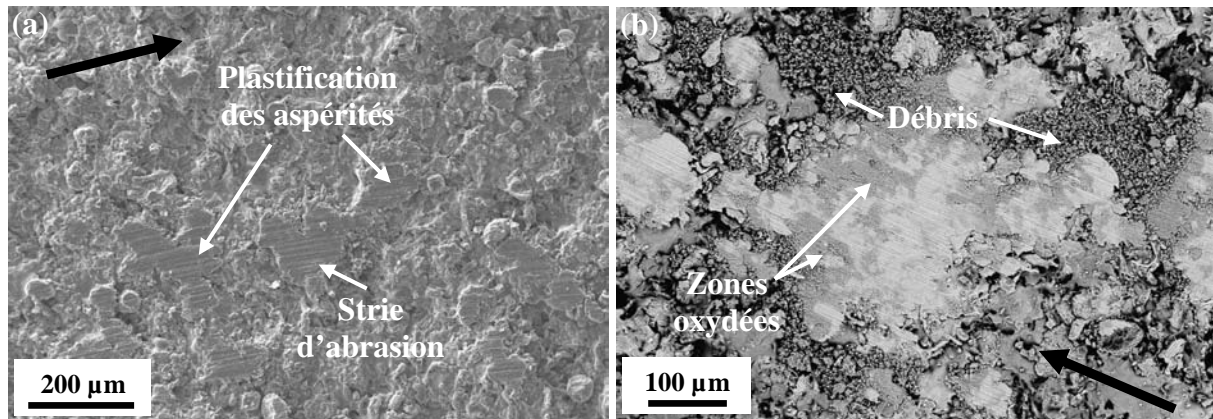


Figure IV. 27 : Images MEB (contrastes topographique et chimique) des pistes d'usure lors de la phase d'adaptation des surfaces (flèche noire : sens de glissement), (a) plastification de la matrice et stries d'abrasion et (b) zones oxydées et débris

Le nombre de zones oxydées augmente sur la surface de la piste et, à la fin de l'essai, la piste d'usure du dépôt RPS présente moins de zones oxydées que la piste du dépôt HPRPS (Figure IV. 28). Le taux de recouvrement de la piste d'usure par les zones oxydées, calculé par analyse d'image, est de l'ordre de 10% pour le dépôt RPS et 40% pour le dépôt HPRPS. A plus fort grandissement, les zones oxydées apparaissent sous la forme de fines couches d'oxyde d'épaisseur hétérogène (quelques microns), étalées sur la surface lors du frottement par le pion en alumine (Figure IV. 29a et 29b). Ces couches sont plus compactes pour le dépôt HPRPS que pour le dépôt RPS où elles sont sous la forme de débris oxydés peu agglomérés. Des fissures, dues à la sollicitation cyclique du pion, sont visibles sur certaines couches d'oxydes (Figure IV. 29b) et la présence de débris oxydés déjà observés (Figure IV. 27b) sur les pistes d'usure témoignent de leur usure. Les analyses EDS de ces films d'oxyde montrent qu'ils sont constitués des éléments de la matrice (Ti, Al et V), d'oxygène en forte proportion et d'azote (Figure IV. 29c).

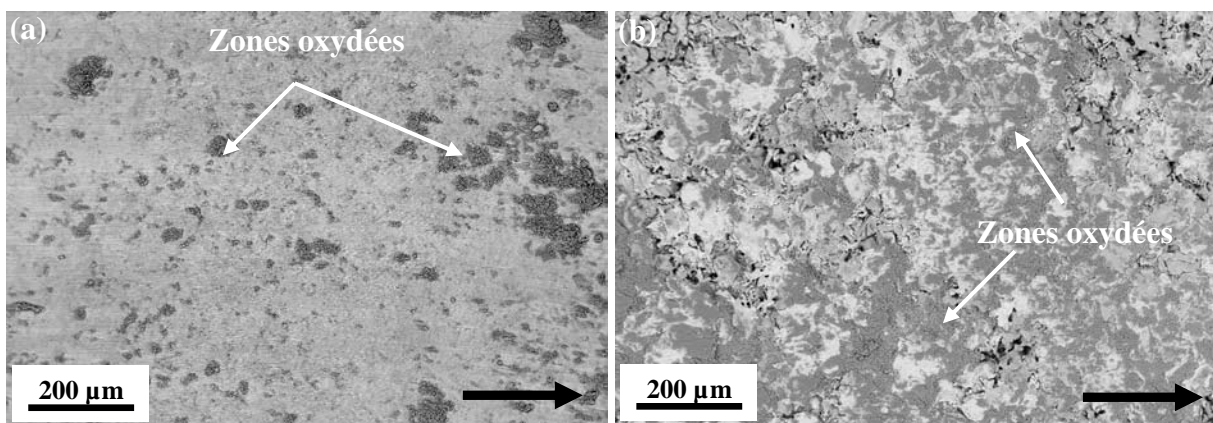


Figure IV. 28 : Répartition des zones oxydées sur les pistes d'usure des dépôts en fin d'essai, (a) RPS et (b) HPRPS

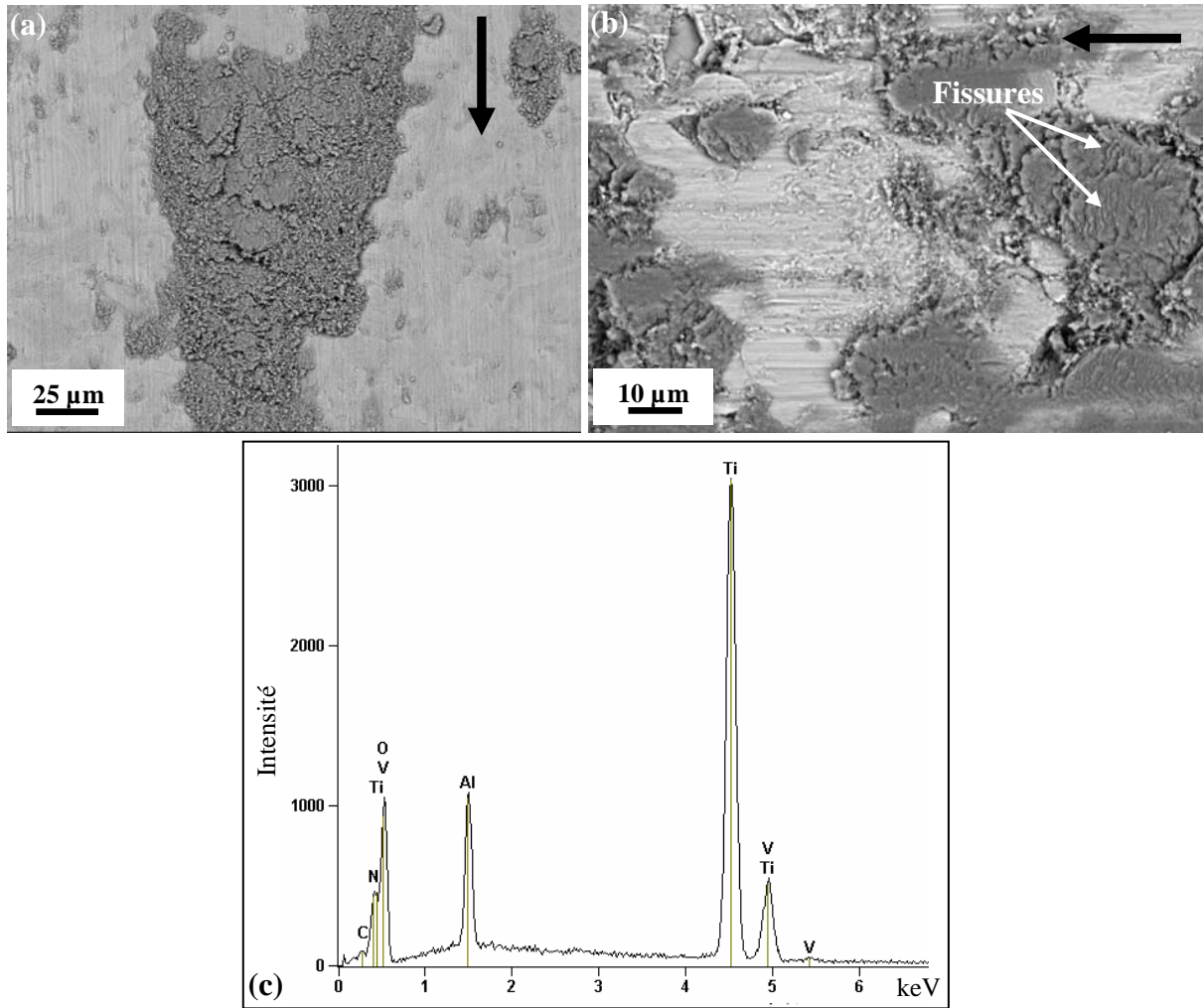


Figure IV. 29 : Images MEB (contraste chimique) des films d'oxydes sur le dépôt (a) RPS et (b) HPRPS et (c) analyse EDS correspondante

L'observation au MEB des pistes d'usure à la fin de l'essai, en contraste topographique, met en évidence une rugosité de surface plus élevée pour le dépôt HPRPS (Figure IV. 30a et 30b). Cette rugosité de surface est visible sur les profils des pistes d'usure réalisés à l'aide du rugosimètre pour déterminer les coefficients d'usure (Figure IV. 30c).

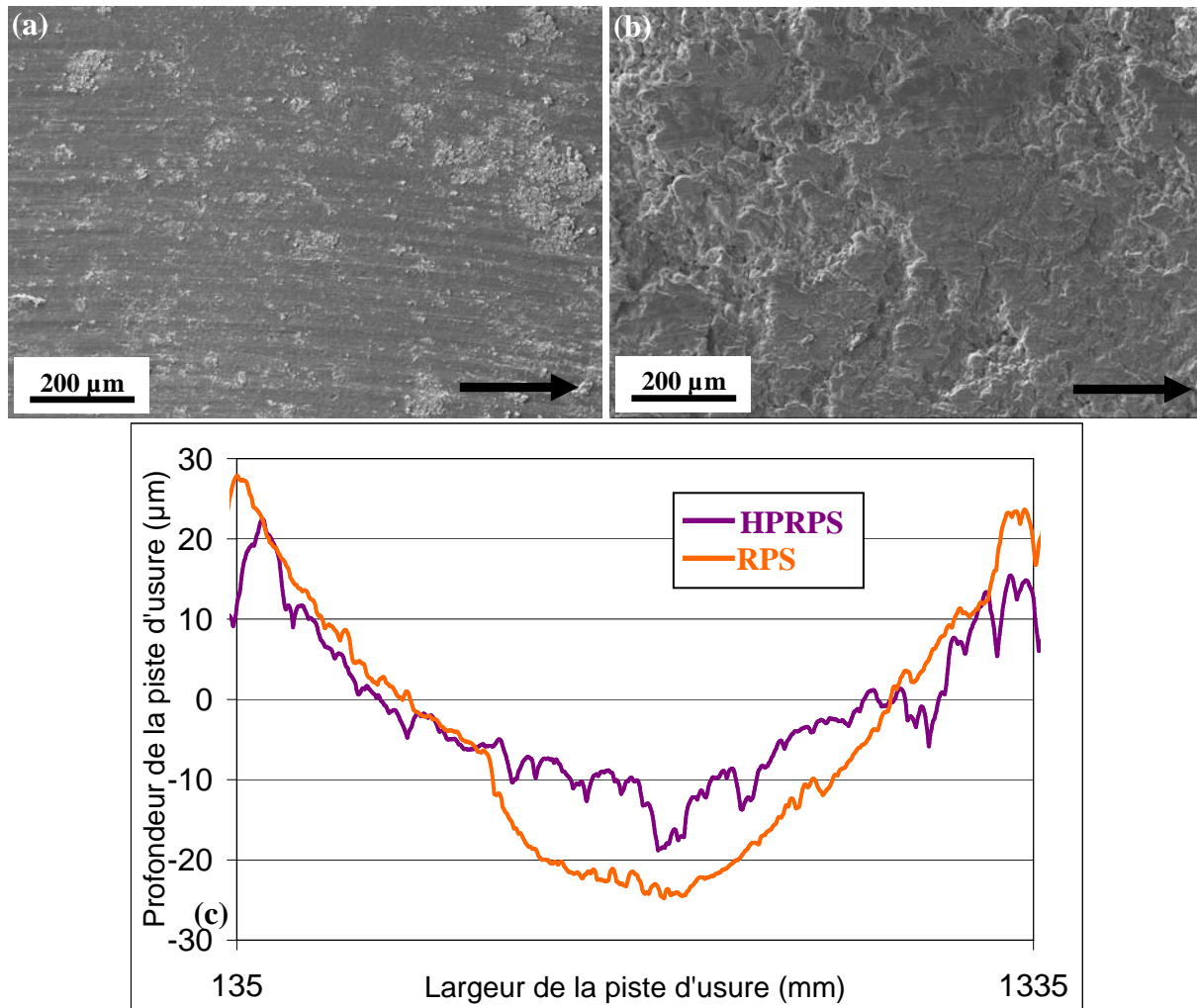


Figure IV. 30 : Images MEB (contraste topographique) des pistes d'usure des dépôts en fin d'essai, (a) RPS et (b) HPRPS et (c) profils des pistes d'usure

2.2.1.2. Usure des lamelles nitrurées

A fort grandissement, l'observation des pistes d'usure montre des fissures (Figure IV. 31a et 31b) au sein des lamelles nitrurées (constituées de dendrites de TiN, Figure IV. 31c, déjà observées chapitre III, § 3.2.1). La présence de fragments de nitrures (Figure IV. 31b) laisse à penser qu'il s'agit de fissures de fatigue, formées dans un plan parallèle à la surface. Ces fissures, lorsqu'elles ont atteint une taille critique, entraînent la formation de débris sous la forme de fragments. Ces débris durs pourront être piégés dans le contact pion/disque et avoir un rôle abrasif ou être expulsés du contact.

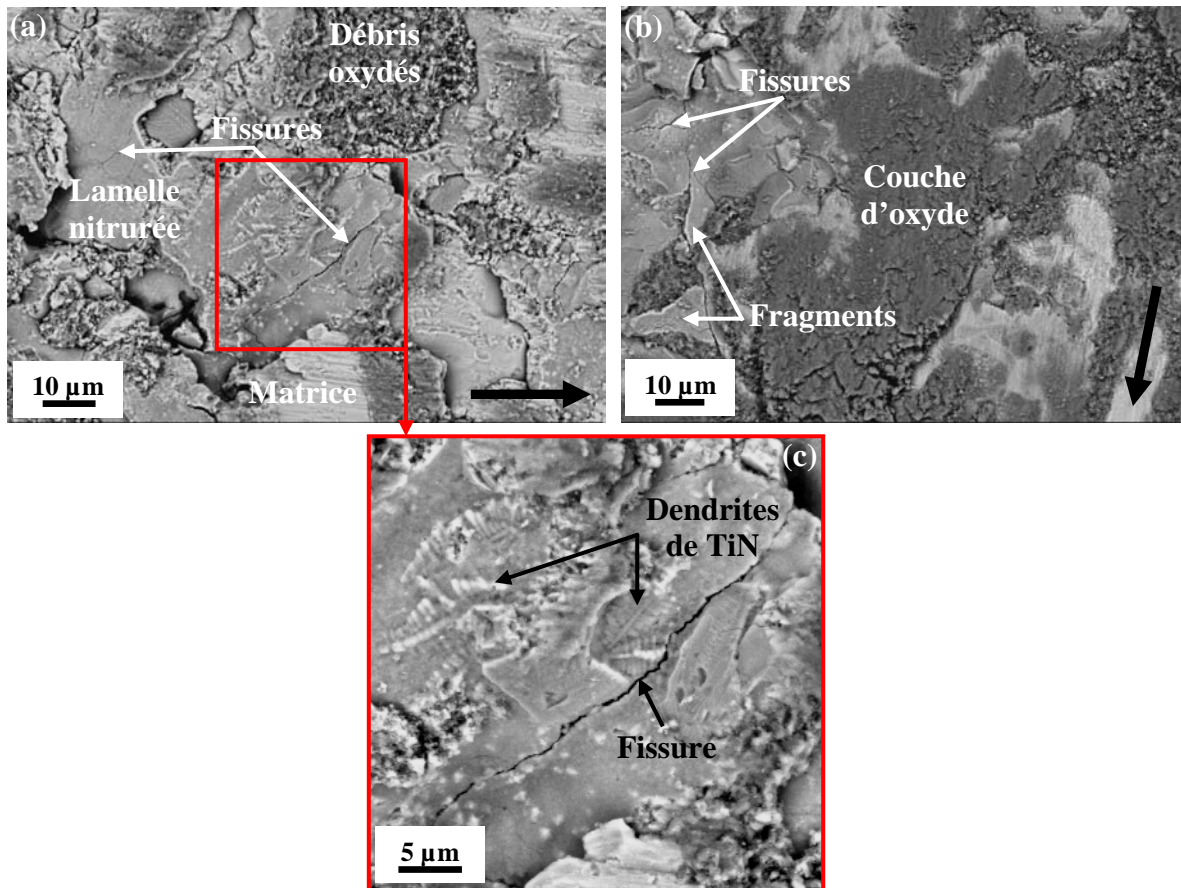


Figure IV. 31 : Images MEB (contraste chimique) de l'usure des lamelles nitrurées par fissuration, (a), (b) à faible grandissement et (c) à fort grandissement

2.2.1.3. Etude de la zone de contact

Les pistes d'usure des dépôts composites ont également été observées en coupe transversale (perpendiculaire à la direction de glissement) pour étudier la zone de contact en fin d'essai.

L'observation de l'interface entre le dépôt composite et le pion en alumine révèle la présence de films avec une structure caractéristique, répartis de façon discontinue sur la piste d'usure (Figure IV. 32a). Ces tribofilms sont constitués de fins débris plus ou moins bien agglomérés (Figure IV. 32b). En effet, le tribofilm est plus dense au sommet que proche de l'interface tribofilm/dépôt.

Les analyses EDS de ces films de débris donnent des résultats identiques à ceux de l'étude des pistes d'usure en surface (Figure IV. 29) : ils sont composés des éléments de la matrice (Ti, Al et V), d'oxygène et d'azote avec des proportions différant suivant la zone analysée. Les cartographies X (Figure IV. 33) et les profils de concentration sur un des tribofilms (Figure IV. 34) mettent en évidence l'oxydation du titane et du vanadium et la présence d'azote au sein du tribofilm. Certaines zones du tribofilm sont également très riches en aluminium et oxygène (Figure IV. 33), ce qui pourrait indiquer la présence de débris de l'antagoniste en alumine. Néanmoins, les profils de concentration ne se révèlent pas quantitatifs à cause de la somme des pourcentages des éléments qui diffèrent de 100%. Une diminution de ce pourcentage total est également observée quand l'analyse s'effectue dans un pore, confirmant les observations précédentes sur la densité du tribofilm.

Ce sont donc très certainement des débris oxydés provenant de la matrice et des débris de nitrures de titane qui composent ces tribofilms. Des débris de l'antagoniste en alumine peuvent aussi être rencontrés dans le tribofilm.

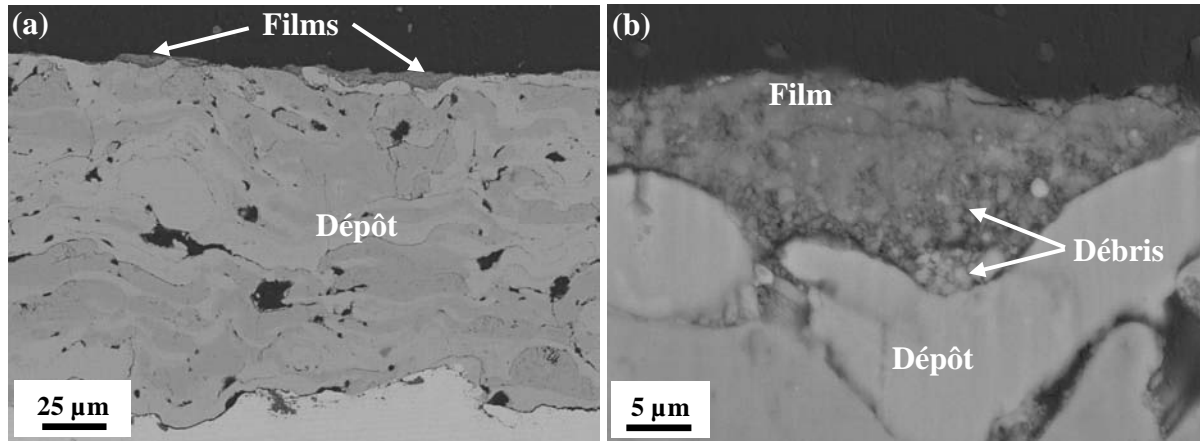


Figure IV. 32 : Images MEB (contraste chimique) en coupe du film de débris, (a) à faible grandissement et (b) à fort grandissement

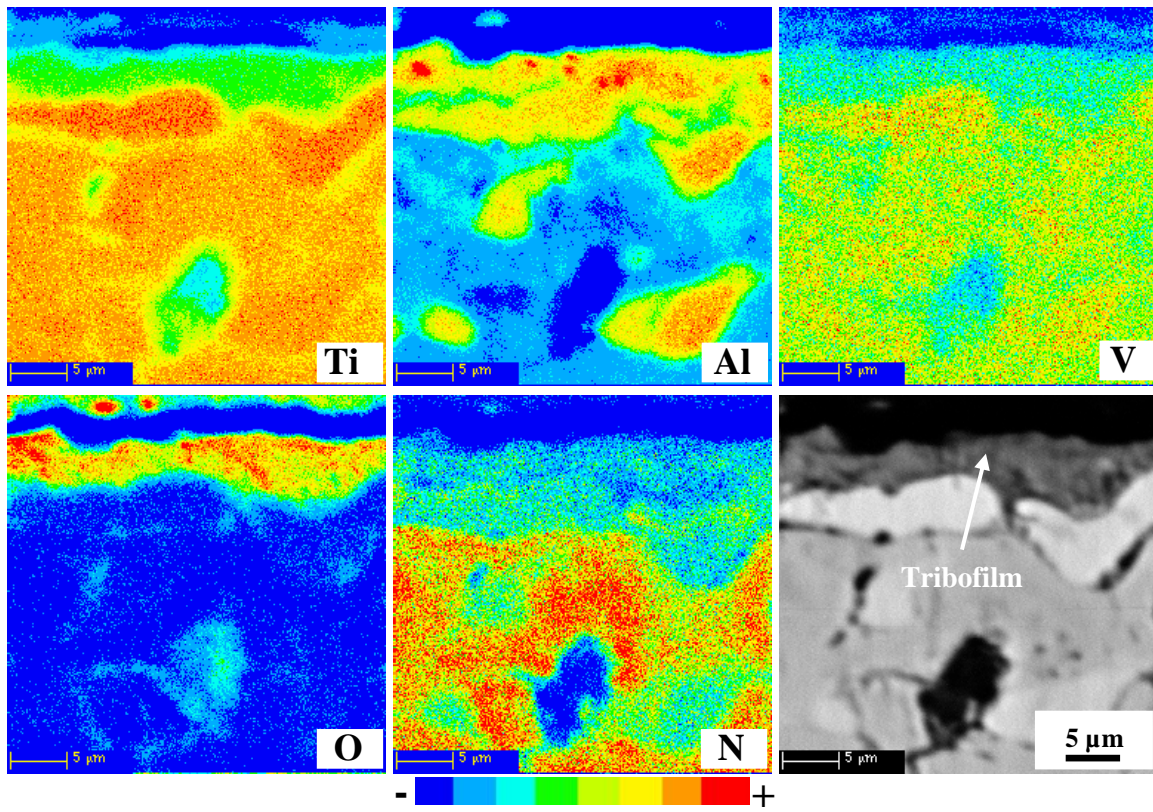


Figure IV. 33 : Cartographies X du tribofilm (éléments Ti, Al, V, N et O) et image électronique correspondante

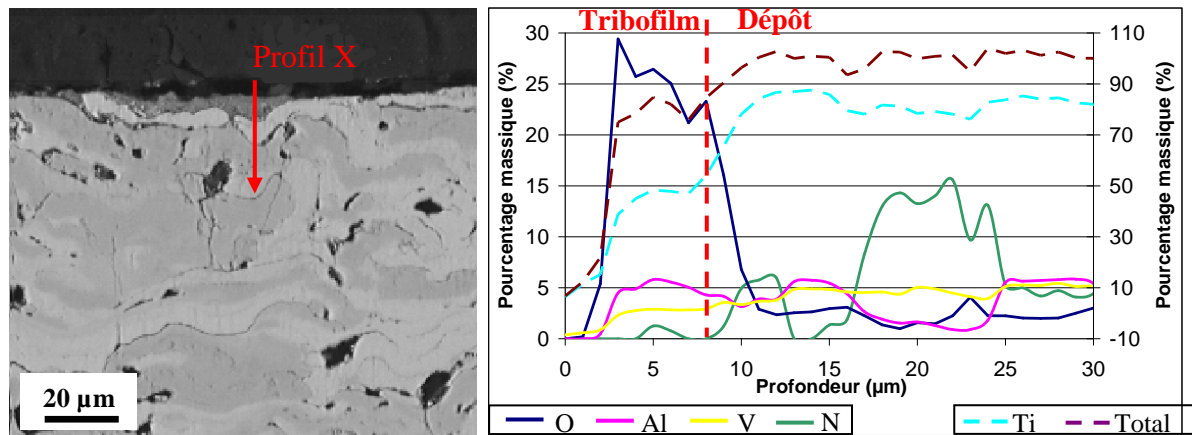


Figure IV. 34 : Image MEB (contraste chimique) d'un dépôt composite et profils X correspondants

L'observation du dépôt le plus poreux, HPRPS, montre que certains de ces pores sont remplis de débris (Figure IV. 35). Lors du glissement continu du pion, il est possible que des débris d'usure soient piégés dans les pores. Ces débris semblent être plus agglomérés près de la surface (Figure IV. 35b). Le contraste chimique obtenu au MEB grâce aux électrons rétro-diffusés confirme la variété de composition et la large étendue granulométrique des débris (Figure IV. 35b).

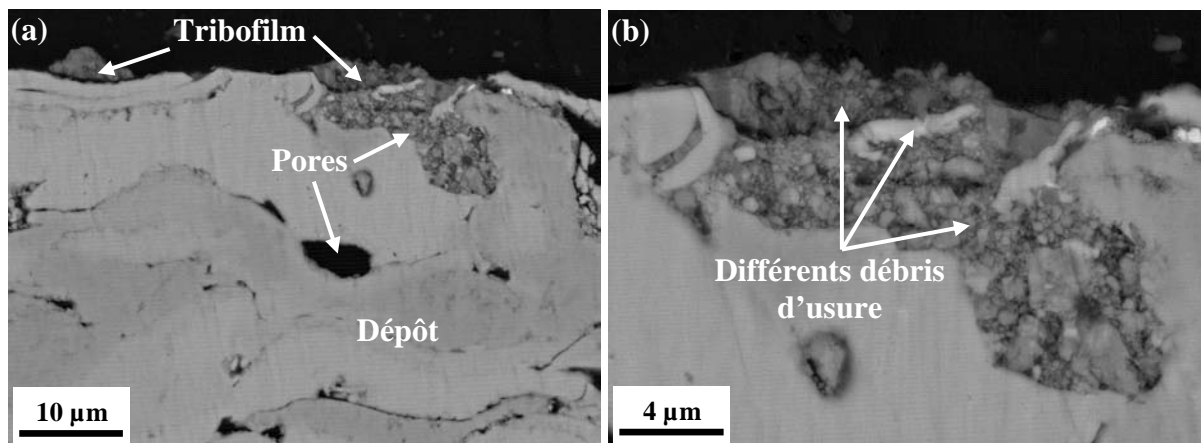


Figure IV. 35 : Images MEB (contraste chimique) d'un pore du dépôt HPRPS rempli par des débris d'usure, (a) à faible grandissement et (b) à fort grandissement

Les films de débris sont placés dans des cavités qui peuvent être dues à la ductilité de la matrice (enfoncement sous la sollicitation du pion) et/ou à la topographie de la surface notamment pour le dépôt le plus poreux HPRPS. Certains des tribofilms font apparaître des fissures et un début de fragmentation (Figure IV. 36). Des débris d'usure sous la forme de fragments de tribofilm vont très certainement être générés.

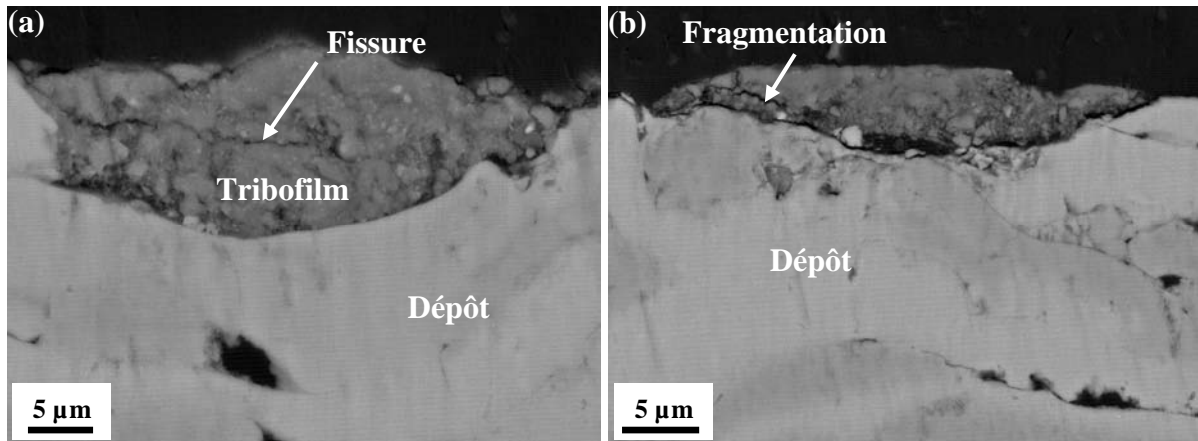


Figure IV. 36 : Images MEB (contraste chimique) en coupe de (a) la fissuration et (b) la fragmentation du tribofilm

2.2.2. Etude des débris d'usure

Les débris d'usure recueillis à la fin des essais de frottement ont été analysés par microscopie électronique à balayage couplée à des analyses EDS pour étudier leur morphologie et leur composition.

Lors de l'arrêt des essais, les débris d'usure situés autour et dans les pistes d'usure présentent deux types de morphologies : ils sont soit sous la forme de plaquettes de taille supérieure à 10 microns (Figure IV. 37a), soit sous la forme de fins débris dont la taille varie de 500 nanomètres à quelques microns (Figure IV. 37b).

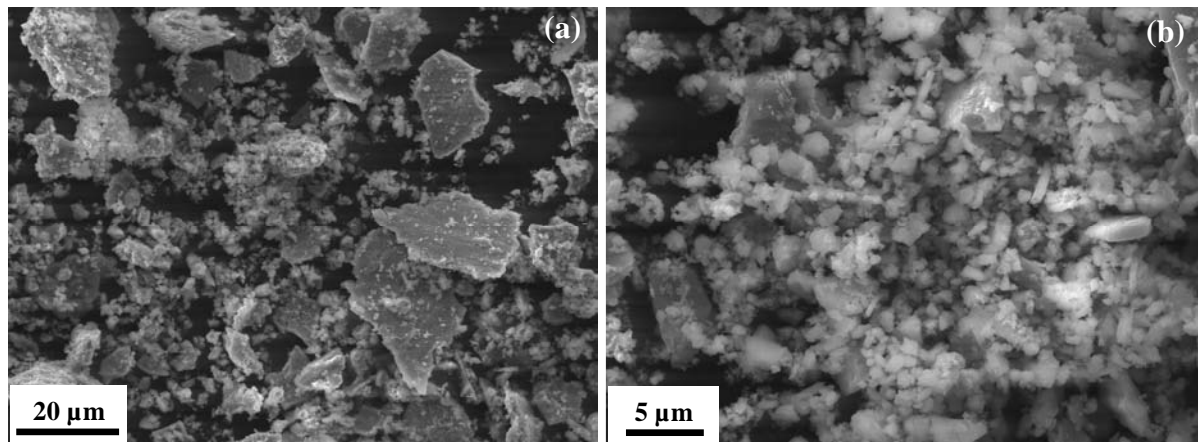


Figure IV. 37 : Morphologies des débris d'usure, (a) plaquettes et (b) fins débris

Les analyses EDS révèlent que les fins débris sont composés principalement de débris oxydés provenant de la matrice (éléments détectés en EDS : Ti, Al et V et O) et de débris de nitrures. Aucun débris provenant de la bille d'alumine n'a été observé, certainement du fait de leur taille nanométrique.

L'observation au MEB des plaquettes sur la tranche montre qu'elles ont une épaisseur de quelques microns (Figure IV. 38a). A la surface des plaquettes (côté zone de contact), des fissures de même nature que celles observées sur le tribofilm (§ 2.2.1.1, Figure IV. 29b) sont visibles (Figure IV. 38b). A l'arrière des plaquettes, la surface apparaît moins dense (Figure IV. 38c) et à fort grandissement des agglomérats de fins débris sont mis en évidence (Figure IV. 38d). Les analyses EDS effectuées sur les plaquettes révèlent qu'elles sont constituées des éléments de la matrice (Ti, Al et V), d'oxygène et d'azote.

Par conséquent, les débris sous forme de plaquettes sont des agglomérats de débris majoritairement oxydés, provenant de l'usure des phases constitutives du dépôt (matrice et nitrures) et sont formés lors de la fragmentation des tribofilms décrite au § 2.2.1.2.

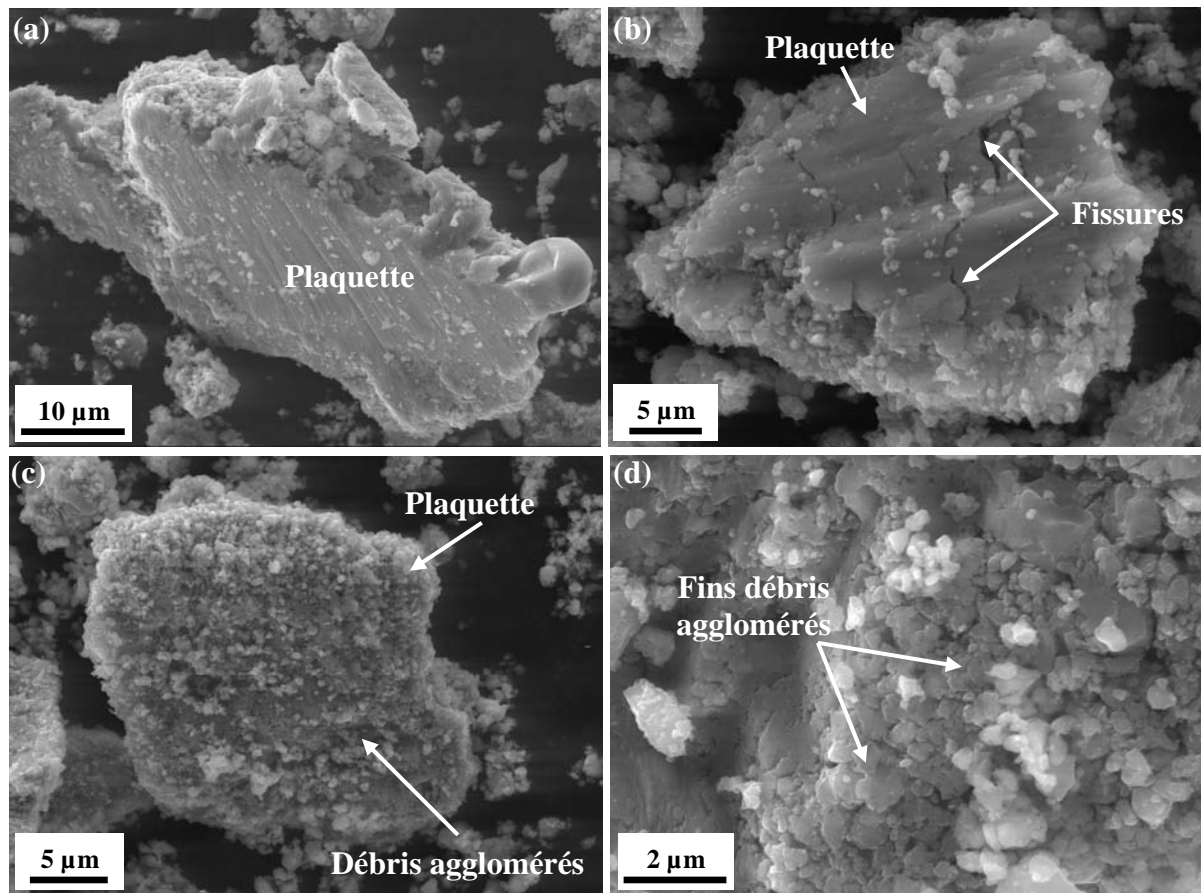


Figure IV. 38 : Morphologie des plaquettes, (a) en coupe, (b) présence de fissures (côté zone de contact) et débris agglomérés : (c) à faible grandissement et (d) à fort grandissement

2.3.Synthèse des résultats

La démarche suivie au cours de l'étude tribologique des dépôts composites lamellaire ainsi que les principaux résultats issus des essais d'usure « pion-disque » sont résumés dans le schéma suivant (Figure IV. 39). A partir de ces résultats, des mécanismes d'usure pour ces dépôts composites seront proposés dans le chapitre suivant (chapitre V).

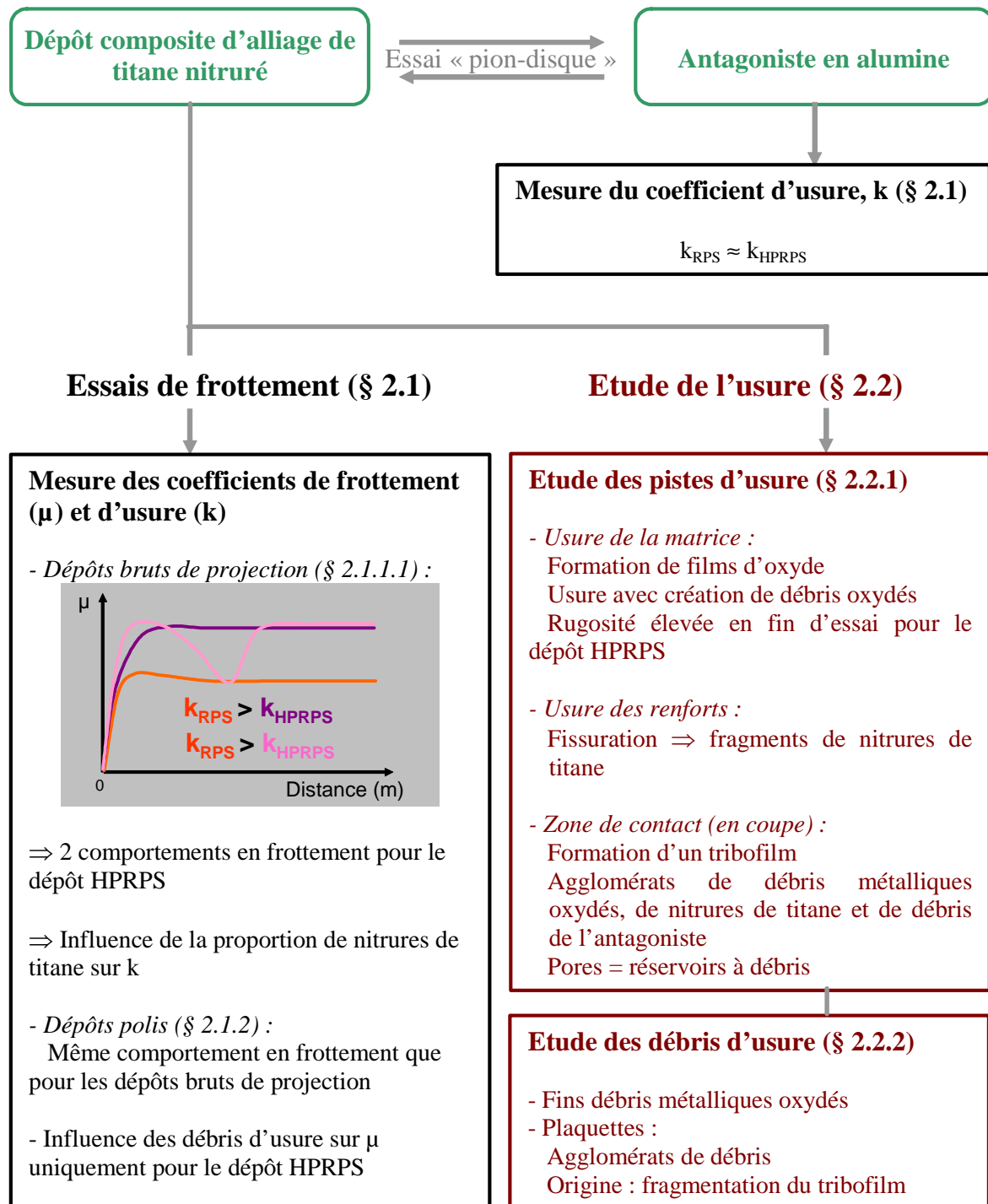


Figure IV. 39 : Schéma récapitulatif de l'étude et des principaux résultats

3. Conclusion

Cette étude a montré que l'essai tribométrique « pion-disque » est particulièrement sensible à la microstructure et permet de réaliser une comparaison des dépôts composites projetés plasma qui présentent une microstructure complexe. Il a ainsi été possible de mettre en évidence l'influence de certains paramètres microstructuraux des dépôts (proportion de renforts, rugosité de surface) sur leurs propriétés tribologiques.

A partir d'observations métallographiques menées à la suite des essais de frottement, le mode d'usure de chaque constituant des dépôts composites a pu être dégagé. Notamment, dans le cas des dépôts co-projetés à base de bronze d'aluminium, les oxydes interlamellaires ont pu être localisés (observation de leur surface), alors qu'ils sont communément observés en coupe, et leur usure a été étudiée (§ 1.2.1.3). Plus généralement, pour les deux types de dépôts composites, la présence d'un film de débris dans la zone de contact, appelé tribofilm, a été mis en évidence. Il est constitué majoritairement des éléments du dépôt composite étudié et d'oxydes. L'étude de la morphologie et de la composition des débris d'usure a révélé un type de débris provenant de la fragmentation du tribofilm, cela laisse donc supposer son rôle majeur dans le mécanisme d'usure des dépôts composites.

Cette hypothèse sera étudiée dans le chapitre suivant (chapitre V) grâce à l'établissement des mécanismes d'usure de ces dépôts composites.

Chapitre V

Mécanismes d'usure des dépôts composites projetés plasma

Sommaire

1. Mécanismes d'usure communs aux dépôts composites	134
1.1. Usure de la matrice.....	134
1.2. Usure des renforts	135
1.3. Formation d'un tribofilm.....	136
1.4. Conclusion	138
2. Influence de la microstructure des dépôts composites sur leur comportement tribologique.....	139
2.1. Cas des composites à structure particulaire.....	140
2.1.1. Rôle du renfort particulaire sur la formation du tribofilm.....	140
2.1.2. Rôle des oxydes interlamellaires sur l'usure des dépôts composites	140
2.1.3. Rôle de la rugosité initiale sur les caractéristiques tribologiques.....	142
2.1.4. Conclusion.....	143
2.2. Cas des composites à structure lamellaire.....	144
2.2.1. Rôle de la porosité sur la résistance à l'usure.....	144
2.2.2. Rôle de la rugosité de la surface usée sur le frottement.....	145
2.2.3. Conclusion.....	146
2.3. Corrélation microstructure - propriétés mécaniques du tribofilm	147
2.3.1. Cas des dépôts composites à structure particulaire	147
2.3.2. Cas des dépôts composites à structure lamellaire	149
2.3.3. Conclusion.....	151
3. Conclusion	152

Ce chapitre se propose d'établir les mécanismes d'usure des dépôts composites projetés plasma, à structures particulaire et lamellaire (présentées dans le chapitre III), à partir des résultats des essais tribométriques « pion-disque » décrits dans le chapitre IV. Plus précisément, ces mécanismes de dégradation de surface des dépôts ont été identifiés en s'appuyant sur les études des pistes d'usure, des débris d'usure et de l'interface entre les deux matériaux frottants.

Dans une première partie (§ 1), les mécanismes d'usure communs aux deux types de dépôts composites élaborés par projection plasma réactive sont déterminés.

Dans une deuxième partie (§ 2.1 et § 2.2), l'influence des paramètres microstructuraux sur leur comportement tribologique, tels que la porosité, les oxydes formés, la rugosité de surface, caractéristiques aux dépôts projetés plasma, est étudiée.

Enfin, la présence d'un tribofilm ayant été mise en évidence à l'interface du dépôt composite et de l'antagoniste avec une microstructure composite et fine (agglomérats de débris d'usure de différentes natures), ses propriétés mécaniques ont été déterminées par une approche locale (§ 2.3). La technique de nanoindentation combinée à la microscopie à force atomique, déjà employée pour l'étude des phases constitutives des dépôts composites, a été utilisée afin d'établir un lien entre la microstructure du tribofilm et ses propriétés mécaniques.

1. Mécanismes d'usure communs aux dépôts composites

Indépendamment de la composition et de la structure des dépôts composites projetés plasma, des similitudes dans le mécanisme d'usure sont apparues lors des essais « pion-disque » décrits dans le chapitre IV. La matrice et le renfort jouent un rôle primordial dans le processus de dégradation de surface de ces deux types de dépôts composites sous des sollicitations de frottement. Dans un premier temps, les matériaux étudiés peuvent être considérés comme des dépôts composites à matrice métallique renforcés par une céramique (phase dure). Un tribosystème simplifié peut alors être défini (Figure V. 1) pour proposer les mécanismes d'usure communs aux deux types de dépôts composites. Les mécanismes d'usure de la matrice (§ 1.1) et des renforts (§ 1.2) seront explicités, ainsi que la formation et le rôle du troisième corps (§ 1.3). Ainsi, le mécanisme d'usure prédominant pour ces dépôts composites pourra être proposé (§ 1.4).

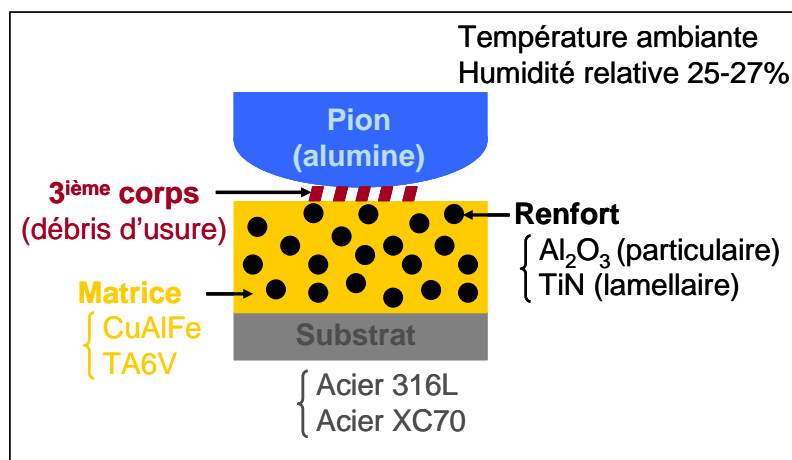


Figure V. 1 : Représentation schématique des trybosystèmes étudiés

1.1. Usure de la matrice

En début d'essai, les observations au microscope électronique à balayage des pistes d'usure ont montré la présence de zones oxydées, couvrant partiellement la surface usée (Figure V. 2). Un phénomène d'oxydation a eu lieu au cours du frottement en glissement. Il pourrait s'agir de l'oxydation des aspérités de la surface du dépôt lorsque les matériaux sont en contact, entraînant ainsi la formation de fins films d'oxyde sur la piste d'usure. Les paramètres régissant cette oxydation sont alors la température aux points de contact, la durée du contact et les propriétés des matériaux frottants [STOT98]. Les essais tribométriques « pion-disque » de cette étude ont été réalisés avec des vitesses de glissement modérées associées à des faibles charges et à température ambiante. Sous ces conditions, l'échauffement local dû au frottement n'est pas suffisant pour être responsable de l'oxydation de la matrice [DUR97] [JIA04] [STOT98]. Il faudrait dans ce cas une source extérieure de chaleur (essai de frottement réalisé à haute température) pour qu'une oxydation locale survienne aux points de contact. Cette oxydation serait alors le mécanisme prédominant qui contrôle l'usure de la matrice [LIM02]. Sous les conditions d'essai appliquées, le mécanisme le plus probable semble être la création de débris métalliques suite à des phénomènes d'adhésion (formation-rupture de jonctions adhésives) et/ou de plastification et/ou de délamination de la matrice [STOT98]. Ces débris métalliques sont piégés dans le contact pion/disque, finement broyés et, de ce fait, leur surface spécifique augmente et favorise une oxydation spontanée [DUR97] [ZUM87]. Les fins débris oxydés ainsi créés et piégés dans le contact peuvent s'agglomérer et sont densifiés par le pion pour créer des îlots d'oxyde. L'usure de la matrice se manifeste alors lorsque les sollicitations

de frottement au contact conduisent à l'élimination de ces fines couches d'oxyde formées. Lorsqu'une épaisseur critique est atteinte, les couches d'oxydes se fragmentent sous la forme de fins débris oxydés. Ces débris ont été observés pour les deux types de dépôts une fois sortis du circuit tribologique (Figure V. 3).

Ce type d'usure tribochimique, caractérisé par la formation d'îlots d'oxyde qui sont continuellement formés et éliminés, est très proche de celui rencontré pour des aciers lors d'essais à faibles vitesses de glissement (très inférieures à 1m.s^{-1}) [LIM02]. Ce mode d'usure a également été observé dans le cas d'essais « pion-disque » sur des alliages de TA6V pour des vitesses de glissement inférieures à $0,5\text{ m.s}^{-1}$ [STR99].

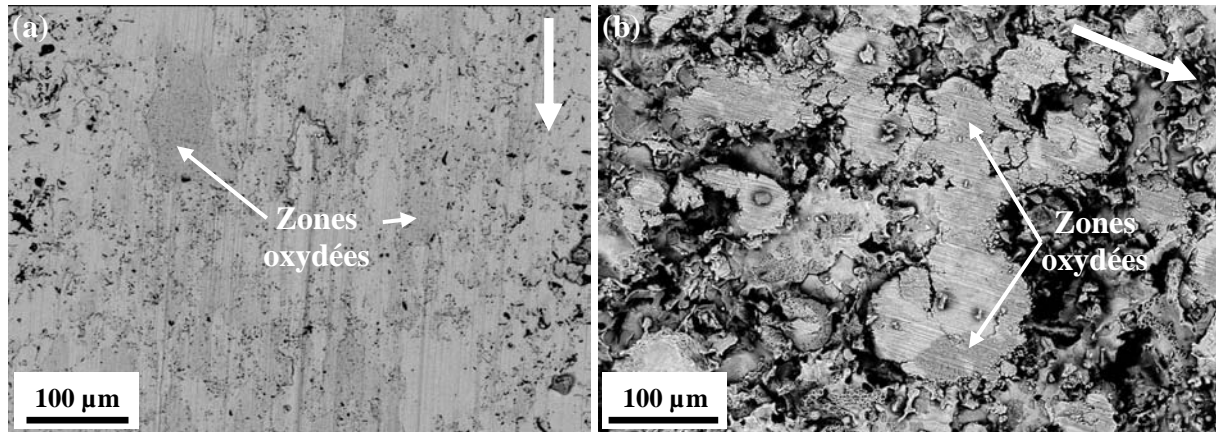


Figure V. 2 : Formation d'un film d'oxyde lors d'un essai « pion-disque » sur des dépôts composites, (a) à structure particulaire et (b) à structure lamellaire

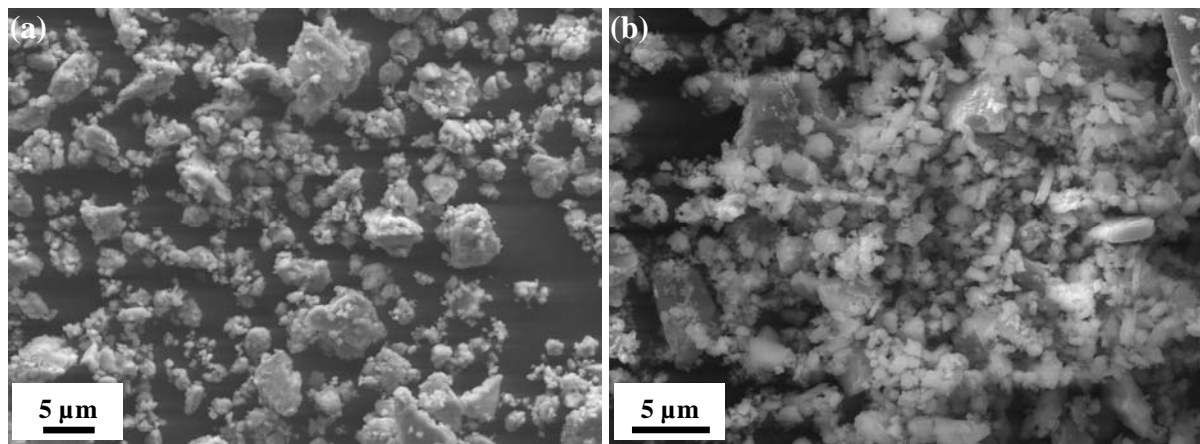


Figure V. 3 : Morphologie des débris métalliques oxydés après usure des dépôts composites (a) à structure particulaire et (b) à structure lamellaire

1.2. Usure des renforts

Les deux matrices métalliques sont renforcées par des particules de céramique, ajoutées (alumine) ou formées in situ (nitrure de titane), résistant à l'usure, pour améliorer les propriétés tribologiques des dépôts. Les renforts céramiques protègent la matrice métallique d'une usure rapide car ils supportent la charge appliquée avec moins de déformation que la matrice seule, du fait de leur dureté et module d'Young élevés [ZUM87]. Par conséquent, le mécanisme d'usure par adhésion est diminué dans le cas des dépôts composites (peu de transfert de matière observé sur la surface des pions en alumine), l'aire de contact réelle étant réduite. L'usure de la matrice métallique est donc dépendante de celle des renforts céramiques.

Le passage répété de la bille associé à la création de contraintes locales très fortes peuvent provoquer l'amorçage et la propagation de fissures de fatigue au sein du renfort. Ces fissures se traduisent à terme par un enlèvement de matière par délamination au bout d'un certain nombre de cycles (Figure V. 4). Des débris d'usure, durs, sont alors générés et se retrouvent piégés dans le contact dépôt/bille. Ils peuvent alors être abrasifs [JIA04] pour la matrice (présence de stries d'abrasion en début d'essai, chapitre IV § 1.2.1.1 et § 2.2.1.1) et pour l'antagoniste en alumine (usure mesurée, chapitre IV § 1.1.1 et § 2.1.1), tout en étant broyés. Très peu de débris provenant des renforts ont été trouvés dans les fins débris libres observés hors du circuit tribologique. Ils ont été identifiés au sein des débris sous forme de plaquettes, ce qui semble indiquer leur agglomération avec les débris métalliques oxydés provenant de l'usure de la matrice.

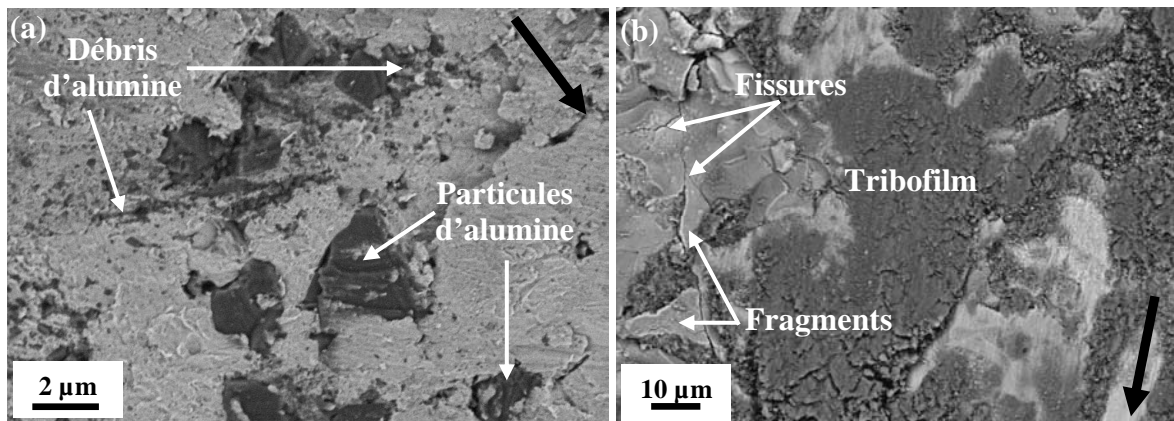


Figure V. 4 : Usure par fatigue des renforts céramiques des dépôts composites
(a) à structure particulaire et (b) à structure lamellaire

Pour les deux types de dépôts composites, l'influence du taux de renfort a été établie : la résistance à l'usure des dépôts est accrue lorsque la proportion de renforts au sein de la matrice augmente.

1.3. Formation d'un tribofilme

L'étude de l'interface entre les dépôts composites et le pion en alumine a mis en évidence la présence d'un film de débris recouvrant partiellement la surface des dépôts (Figure V. 5a et Figure V. 6a). Ce tribofilme est constitué majoritairement des éléments du dépôt composite étudié et d'oxydes. De plus, l'analyse des débris d'usure en a révélé deux types, notamment des débris sous forme de plaquettes ayant la même structure et composition chimique que ce tribofilme (Figure V. 5b et Figure V. 6b). Ces débris ne proviennent pas directement de l'usure des matériaux frottants mais plutôt de la fragmentation du tribofilme.

L'usure de la matrice métallique et des renforts céramiques conduit à la formation de débris d'usure suivant les mécanismes décrits précédemment (§ 1.1 et § 1.2). Ces débris, lorsqu'ils ne sont pas expulsés du contact, sont broyés, mélangés, agglomérés et densifiés par le pion pour former des agglomérats composites. Ceux-ci s'accumulent sur la piste d'usure et sont pressés et étalés pour former un film de débris discontinu. La matrice étant ductile, la pression exercée par le pion sur les débris entraîne la déformation de la matrice, générant de la rugosité de surface, ce qui permet une agglomération plus facile des débris pour former le tribofilme. Celui-ci croît jusqu'à atteindre une épaisseur critique et il est alors soumis à une usure par fatigue se traduisant par l'amorçage de fissures et leur propagation au sein du tribofilme ainsi que par une diminution de l'adhérence du tribofilme avec le dépôt. Le tribofilme se fragmente et

des débris sous forme de plaquettes sont générés. L'épaisseur maximale que pourra atteindre ces débris sera celle du tribofilm avant sa fragmentation.

L'étude des débris d'usure dans le chapitre IV (§ 1.2.2 et § 2.2.2) a montré que ces plaquettes, dues à la destruction du tribofilm, sont constituées de différents débris compactés provenant de l'usure des phases constitutives du dépôt composite (matrice métallique et renfort céramique). La présence de débris d'alumine qui résulte de l'usure de l'antagoniste au sein de ces plaquettes n'a pas été mise en évidence par les analyses EDS. Dans la bibliographie, de nombreuses études traitent de la formation de ce genre de tribofilm (désigné par le terme « mechanically mixed layer » ou MML), principalement pour les composites à matrice d'aluminium frottant contre des aciers en régime non lubrifié [MON05] [ROS05] [LI00] [VEN00]. Dans chacune de ces études, des phases α -Fe, dont la présence est due à l'usure de l'antagoniste en acier par les particules de renfort, ont été identifiées dans le tribofilm formé. Il semble donc envisageable de rencontrer des débris de l'antagoniste en alumine dans le tribofilm formé lors de l'usure des dépôts composites, d'autant plus qu'il a été constaté une usure des antagonistes en alumine (chapitre IV). La cause de cette usure a été attribuée aux débris provenant des renforts qui peuvent abraiser le pion (cf. § 1.2). Néanmoins, comme l'usure de la matrice génère aussi des débris riches en oxygène et en aluminium, leur détection par la technique d'analyse utilisée (EDS) s'est révélée difficile.

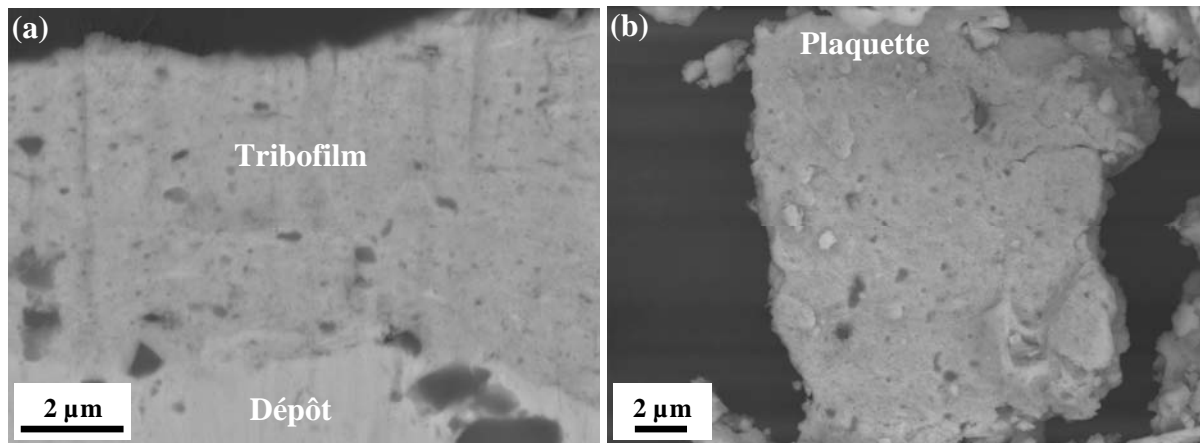


Figure V. 5 : Images MEB (contraste chimique) après essai d'usure sur les dépôts composites particulaires, (a) tribofilm et (b) débris d'usure provenant de la fragmentation du tribofilm

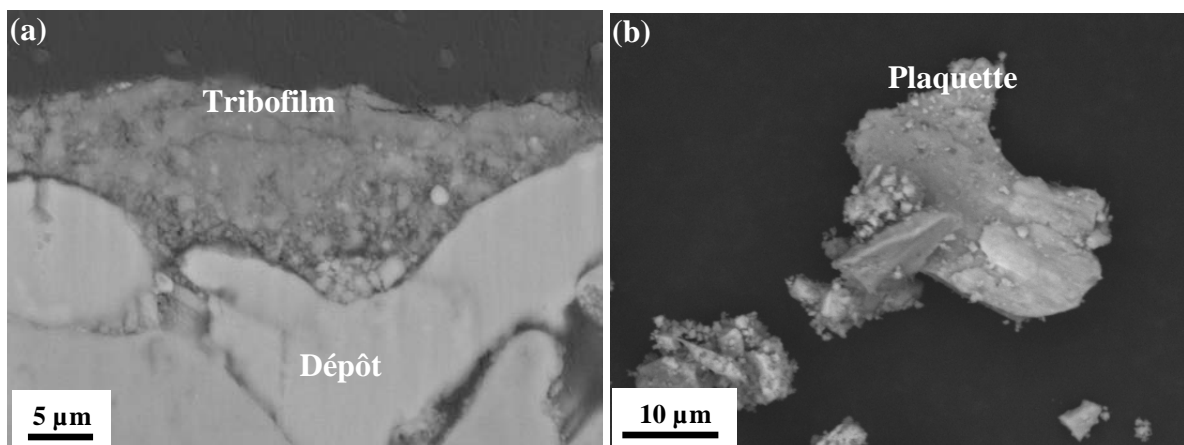


Figure V. 6 : Images MEB (contraste chimique) après essai d'usure sur les dépôts composites lamellaires, (a) tribofilm et (b) débris d'usure provenant de la fragmentation du tribofilm

Comme il a été mentionné précédemment, le tribofilm est discontinu et, en certains endroits, le dépôt composite peut être en contact avec le pion en alumine et soumis à des sollicitations de frottement. Le dépôt non recouvert par le tribofilm va donc participer à la formation de nouveaux tribofilms par la création de nouveaux débris d'usure provenant de la matrice et des renforts qui pourront s'agglomérer entre eux ainsi qu'avec les débris provenant d'anciens tribofilms. En effet, dans le cas des dépôts composites particuliers, la participation de débris d'anciens tribofilms à la formation de nouveaux tribofilms est mise en évidence. Des zones plus riches en oxygène ont été observées au sommet de certains tribofilms (Figure V. 7a et 7b). Elles indiquent des conditions au contact différentes dues à la présence de débris d'usure entre la bille et le tribofilm qui peut générer un phénomène d'oxydation de la surface de ce dernier. Ces mêmes zones à forte teneur en oxygène sont retrouvées au sein d'autres tribofilms (Figure V. 7c et 7d), ce qui montre que leur formation a eu lieu à partir de débris résultant de la fragmentation de tribofilms oxydés en surface.

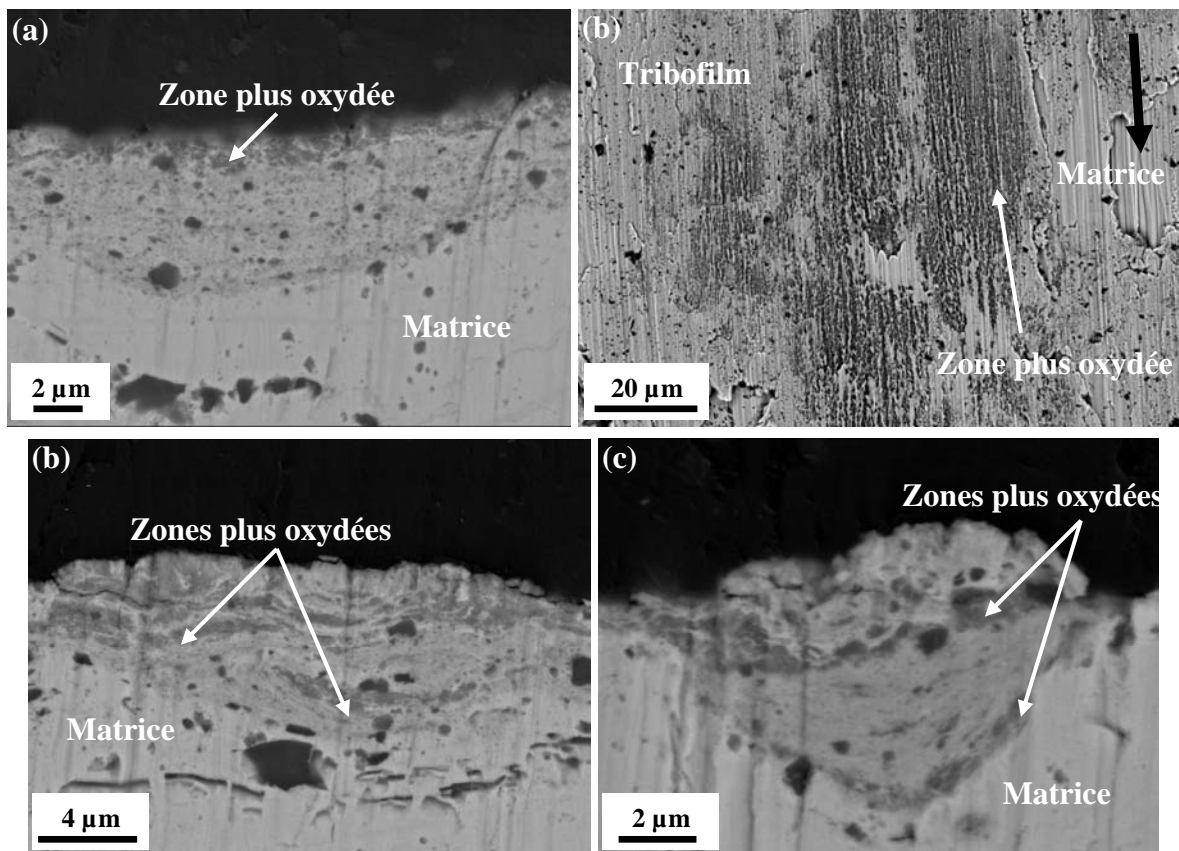


Figure V. 7 : Différents stades de formation du tribofilm, (a) tribofilm oxydé en coupe, (b) vue de dessus de l'oxydation du tribofilm et (c), (d) tribofilm reconstitué

Lorsqu'un équilibre s'établit entre le mécanisme de formation du tribofilm et celui de son élimination, le coefficient de frottement se stabilise à une valeur constante (chapitre IV, § 1.1.1 et § 2.1.1).

1.4.Conclusion

Le mécanisme d'usure des dépôts composites projetés plasma étudiés va donc être régi par le mécanisme cyclique de formation-élimination du tribofilm décrit dans le paragraphe 1.3. En effet, la présence d'un tribofilm à la surface du dépôt, en réduisant l'aire de contact entre le dépôt et le pion, permet de protéger le dépôt et d'améliorer ainsi sa résistance à l'usure. Pour

le tribosystème défini (Figure V. 1), un schéma illustrant le mécanisme d'usure des deux types de dépôts composites projetés plasma en glissement non lubrifié contre un antagoniste en alumine peut être proposé (Figure V. 8).

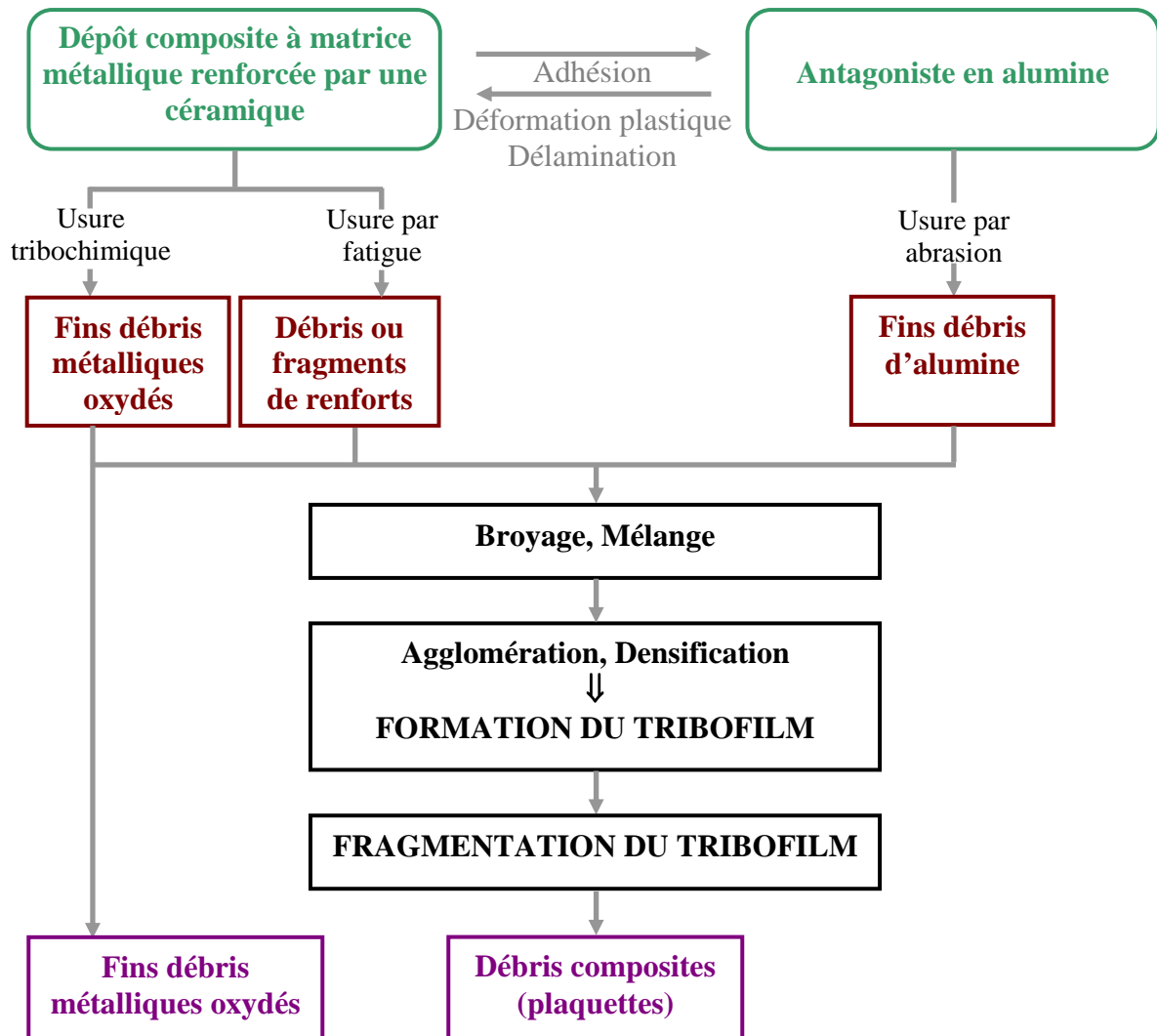


Figure V. 8 : Mécanisme de formation-élimination du tribofilm

Les propriétés de ce film de débris (microstructurale, chimique et mécanique) vont donc très certainement influencer sur les propriétés tribologiques des dépôts composites.

2. Influence de la microstructure des dépôts composites sur leur comportement tribologique

Après avoir déterminé le mécanisme d'usure général des dépôts composites, l'influence de paramètres microstructuraux caractéristiques des dépôts projetés plasma (tels que la porosité, la rugosité de surface, les oxydes interlamellaires) sur leur comportement tribologique et plus particulièrement sur les propriétés de ce tribofilm est étudié (§ 2.1 et § 2.2).

2.1. Cas des composites à structure particulaire

Dans le cas des dépôts composites à base de bronze d'aluminium, l'influence de la morphologie du renfort (§ 2.1.1), de la présence d'oxydes interlamellaires (§ 2.1.2) et de l'état de surface des dépôts avant essai (§ 2.1.3), sur leurs propriétés tribologiques est déterminée à partir des résultats des essais « pion-disque » présentés dans le chapitre IV (§ 1).

2.1.1. Rôle du renfort particulaire sur la formation du tribofilmm

La matrice de bronze d'aluminium s'usant plus vite que les particules d'alumine au cours du glissement, certains renforts forment des protubérances à la surface des dépôts. De ce fait, l'agglomération des débris provenant de l'usure de la matrice et des renforts peut être favorisée par le relief de ces particules d'alumine [MON05] [ZHA04]. Les débris peuvent s'accumuler plus aisément sur la matrice, autour des particules d'alumine, et faciliter la formation d'un tribofilmm protecteur (Figure V. 9). Le dépôt composite APS 2, le plus renforcé, aura donc tendance à former un film de débris plus facilement, du fait de la présence plus fréquente de particules d'alumine en relief, améliorant ainsi sa protection et sa résistance à l'usure. La stabilité de ce film de débris est ainsi assurée par la présence de particules de renfort. Elle sera d'autant meilleure que ces points d'ancrage (renforts) sont nombreux.

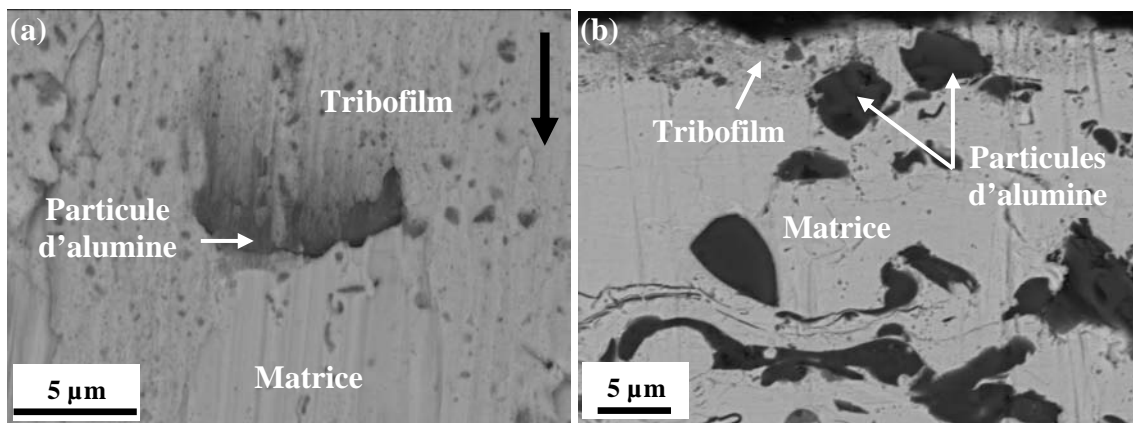


Figure V. 9 : Influence des particules d'alumine sur la formation du tribofilmm

2.1.2. Rôle des oxydes interlamellaires sur l'usure des dépôts composites

Les essais « pion-disque » sur les dépôts composites ont permis de mettre en évidence la surface des oxydes interlamellaires (Figure V. 10a et 10b) qui sont formés au cours de la projection par oxydation de la poudre de bronze d'aluminium (chapitre III, § 2.1.2) et qui sont généralement observés en coupe transversale (Figure V. 11). Ce sont de fins films d'oxyde (de l'ordre du micron d'épaisseur), séparant deux lamelles de matrice.

La localisation de ces oxydes dans des zones où des fragments de tribofilmm ont été délamérés et leur état de surface (avant fragmentation) indiquent une adhérence relativement faible de l'interface oxyde/matrice. Ces interfaces représentent ainsi des zones fragilisantes où l'usure de la matrice (décrite § 1.1) sera plus rapide.

De plus, la fragmentation de ces oxydes lors du passage cyclique du pion entraîne la formation de petits fragments (1-2 microns) qui, piégés dans le contact, peuvent abraser la matrice puisqu'étant plus durs que celle-ci (chapitre III, § 2.3.2). Néanmoins, ils seront moins abrasifs que les débris provenant des particules d'alumine du fait de leur dureté plus faible et de leur morphologie (feuillet).

Ces fragments d'oxyde viennent ensuite s'enchâsser dans la matrice ductile (Figure V. 10b et 10c) et affleurer la surface. Etant plus durs que la matrice et ayant un état de surface lisse, ils peuvent avoir un rôle protecteur pour celle-ci, notamment en facilitant le glissement du pion par un effet lubrifiant. Cependant, ils seront protecteurs à plus petite échelle que les particules d'alumine. En effet, les essais « pion-disque » sur un dépôt de bronze d'aluminium non renforcé (référence) ont montré une résistance à l'usure plus faible que celle des dépôts composites (chapitre IV, § 1.1.1.1). Pour pouvoir confirmer ces hypothèses, il serait nécessaire d'étudier le comportement tribologique d'un dépôt composite bronze d'aluminium/alumine, réalisé sous atmosphère inerte (en IPS, « Inert Plasma Spraying ») afin d'empêcher l'oxydation de la matrice métallique. Cette étude associée à celle plus approfondie du dépôt de bronze d'aluminium non renforcé, notamment en coupe transversale, permettrait d'évaluer le rôle des oxydes interlamellaires sur la résistance à l'usure des dépôts composites.

Ces fragments d'oxyde sont destinés à entrer dans la composition du tribofilme avec les débris métalliques oxydés et les débris d'alumine. Ils contribueront à renforcer le tribofilme du fait de leur dureté plus élevée que celle de la matrice.

Dans l'ensemble, ces oxydes interlamellaires répartis au sein des dépôts composites semblent donc avoir un rôle bénéfique sur leur résistance à l'usure.

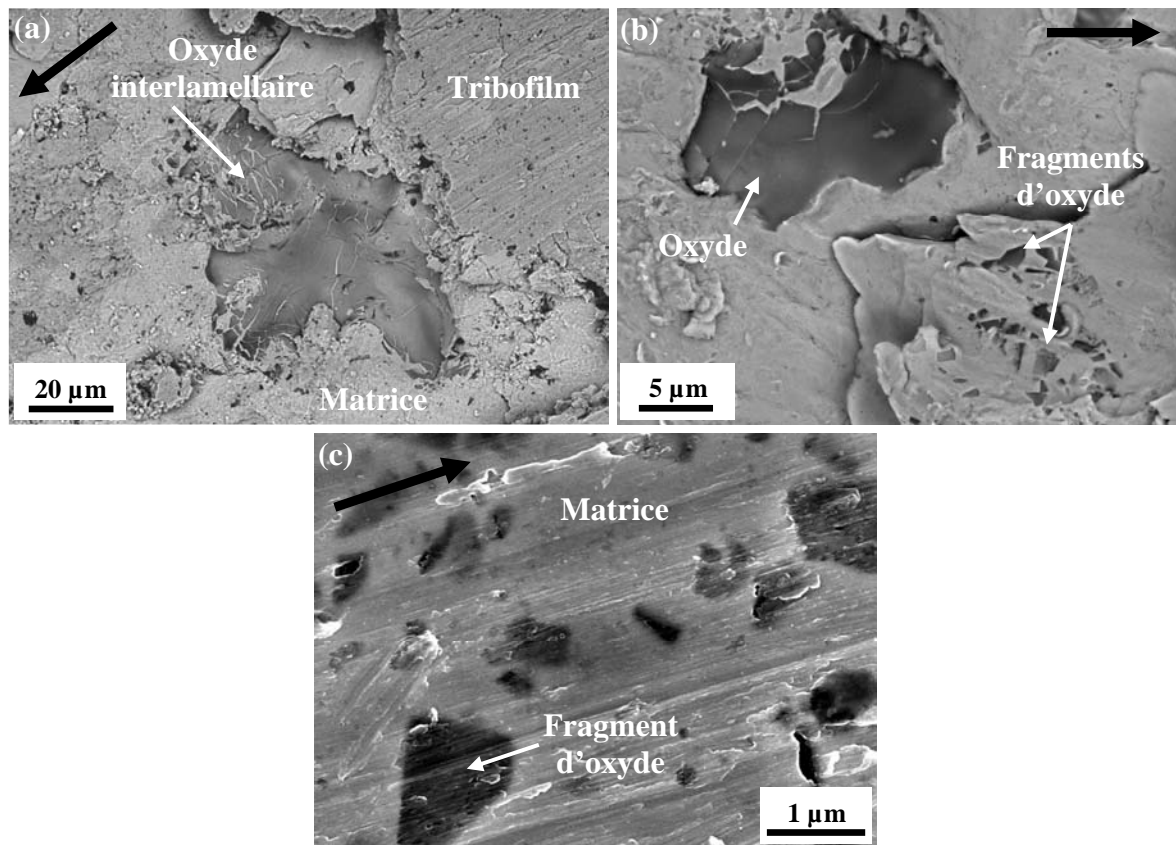


Figure V. 10 : Images MEB (contraste chimique) : (a), (b) Vues de dessus d'oxydes interlamellaires et (b), (c) fragments d'oxyde enchâssés dans la matrice

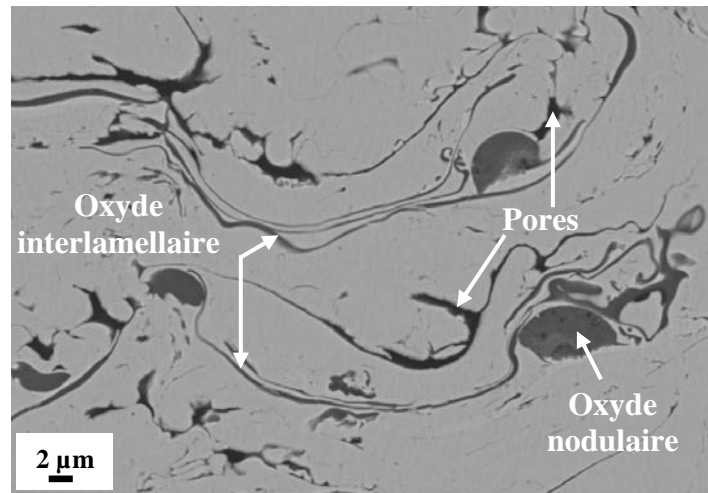


Figure V. 11 : Image MEB (contraste chimique) en coupe d'oxydes interlamellaires

2.1.3. Rôle de la rugosité initiale sur les caractéristiques tribologiques

Les dépôts composites renforcés par des particules d'alumine montrent un comportement tribologique différent suivant la proportion d'alumine au sein du dépôt et l'état de surface du dépôt avant l'essai de frottement (Figure V. 12).

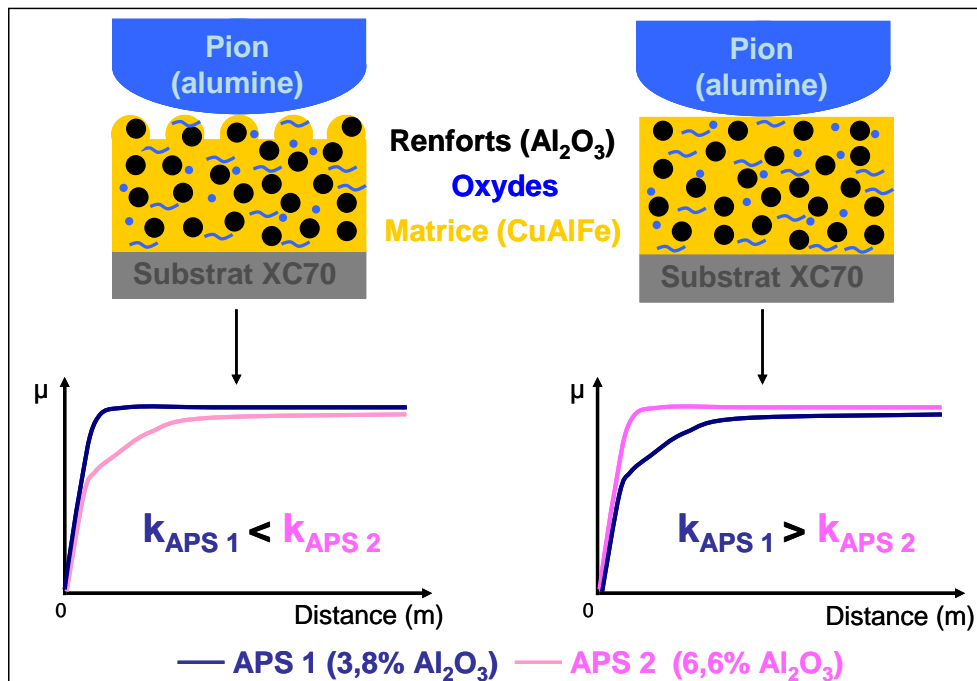


Figure V. 12 : Propriétés tribologiques (coefficients de frottement, μ et d'usure, k) des dépôts composites en fonction de l'état de surface avant essai pour deux proportions de renfort

Lors des essais sur échantillons polis, l'influence de la proportion de renforts, généralement observée [DUR99], sur les propriétés tribologiques du dépôt est mise en évidence : la résistance à l'usure du dépôt APS 2, le plus chargé en alumine, est meilleure que celle du dépôt APS 1. Cette meilleure résistance à l'usure est associée, dans le cadre de ces essais, à un coefficient de frottement d'APS 2 plus élevé en début d'essai. En revanche, le phénomène inverse est observé lors des essais sur échantillons bruts de projection. Ces essais sur échantillons rugueux montrent que le dépôt APS 1, à la proportion d'alumine la plus faible,

est le plus résistant à l'usure et que son coefficient de frottement est plus élevé en début d'essai.

Dans le cas des essais sur échantillons rugueux, les observations en coupe des pistes d'usure ont montré que la profondeur des sillons ne dépasse pas la rugosité initiale des dépôts (Figure V. 13). Celle-ci pourrait donc influencer sur les propriétés tribologiques des dépôts, la rugosité étant un paramètre important lors de contact en frottement [CAR01]. Cependant, la rugosité de surface étant identique pour les deux dépôts, la proportion d'alumine va également jouer un rôle déterminant. En effet, pour le dépôt APS 2, les aspérités de la surface rugueuse pouvant contenir des particules d'alumine en plus grand quantité que le dépôt APS 1 sont principalement éliminées par cisaillement, générant des débris grossiers constitués de particules dures et abrasives. L'essai d'usure ne dépassant pas la rugosité initiale, cela explique que le dépôt APS2, le plus renforcé, soit le plus usé. Pour le dépôt APS 1, la rugosité de surface est essentiellement diminuée par déformation plastique des aspérités contenant moins de particules d'alumine. Des phénomènes d'adhésion rentrent alors en jeu, ce qui accroît la pression exercée aux points de contact et, de ce fait, entraîne l'augmentation du coefficient de frottement du dépôt APS 1 en début d'essai. Des essais interrompus et plus longs permettraient de négliger le rôle de la rugosité initiale et montreraient certainement une diminution du coefficient d'usure du dépôt APS 2 en fonction de la distance parcourue jusqu'à une valeur minimale, l'influence des particules d'alumine devenant prépondérante.

Concernant les essais sur échantillons polis, seule la proportion d'alumine au sein du dépôt influe sur le comportement tribologique des dépôts. Après la phase d'accommodation des surfaces, le coefficient de frottement d'APS 2 est supérieur à celui du dépôt APS 1, le nombre plus élevé de particules d'alumine augmentant la force de frottement tangentielle. Ces particules de renfort permettent une meilleure protection de la matrice (§ 1.2) et participent à améliorer la résistance à l'usure du dépôt APS 2 (§ 2.1.1), le plus renforcé.

De plus, les pions en alumine sont moins usés dans les essais sur échantillons polis du fait d'une rugosité de surface faible en début d'essai (chapitre IV, § 1.1 et § 2.1).

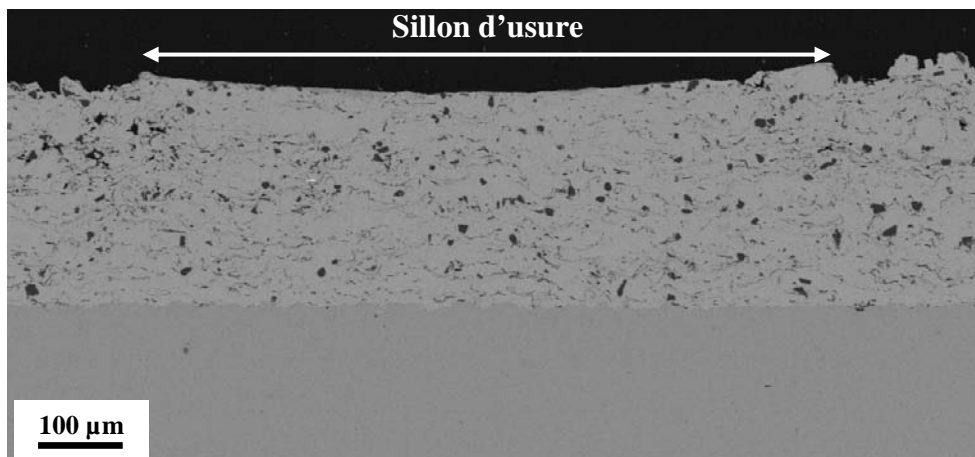


Figure V. 13 : Sillon d'usure à la fin de l'essai sur un dépôt composite brut de projection

2.1.4. Conclusion

Dans le cas des dépôts composites particuliers, la présence de particules d'alumine contribue à former le futur tribofilm en servant de points d'appui pour l'agglomération des débris d'usure. Plus le dépôt est renforcé, plus la formation du tribofilm est aisée et meilleure est la stabilité du tribofilm, celles-ci étant fortement liées au nombre de points d'ancrage que forment les renforts. Le dépôt composite est alors mieux protégé et sa résistance à l'usure est accrue.

Le rôle des oxydes interlamellaires sur le comportement tribologique des dépôts n'a pas été assurément établi mais il est pressenti que l'enlèvement dans la matrice de débris sous forme de feuillets provenant de l'usure de ces oxydes pourrait améliorer le glissement du pion en jouant un rôle de lubrifiant et donc retarder l'usure de la matrice. De plus, ces débris d'oxyde servant à former le tribofilm pourront contribuer à son renforcement du fait d'une dureté relativement élevée. Une influence bénéfique des oxydes interlamellaires sur la résistance à l'usure des dépôts composites alors se dessinerait.

Les essais réalisés lors de cette étude ont montré que la rugosité est un paramètre qui influe sur les propriétés tribologiques et qu'il est nécessaire de la contrôler. A très faible rugosité (échantillons polis, R_a de l'ordre de $0,06 \mu\text{m}$), l'influence bénéfique de la proportion de renforts dans le dépôt composite est montrée. En revanche, la présence d'une rugosité initiale importante (échantillons bruts de projection, $R_a > 7 \mu\text{m}$) associée à un fort taux de renforts, fait apparaître un effet néfaste de la rugosité sur la résistance à l'usure du dépôt le plus renforcé.

2.2. Cas des composites à structure lamellaire

Dans le cas des dépôts composites à base de titane, l'influence de la porosité (§ 2.2.1) et de la rugosité de surface des dépôts au cours de l'essai (§ 2.2.2) sur leur comportement tribologique est étudiée à partir des résultats des essais d'usure (chapitre IV, § 2).

2.2.1. Rôle de la porosité sur la résistance à l'usure

Le dépôt composite HPRPS, réalisé en surpression, est le plus résistant à l'usure et le plus poreux (8%). Il présente des pores grossiers de grande dimension (supérieure à $10\mu\text{m}$) (Figure V. 14a). Les observations en coupe ont montré que les pores débouchant à la surface étaient remplis de débris d'usure. Certains débris générés lors de l'usure des différentes phases constitutives des dépôts plasma peuvent se retrouver piégés au sein de ces pores (Figure V. 14). Les débris s'accumulent et lorsque le pore est rempli, ils s'agglomèrent à la surface en paquets très denses (Figure V. 14b).

Ce piégeage des débris par les pores peut avoir plusieurs effets sur la résistance à l'usure des dépôts composites [DUB93]. D'une part, l'accumulation des débris d'usure dans les pores peut renforcer la matrice et ainsi augmenter sa tenue mécanique [WAN03]. D'autre part, les débris d'usure piégés dans les pores ne peuvent pas participer à la formation du tribofilm protecteur, ce qui pourrait diminuer la résistance à l'usure des dépôts. Néanmoins, à la longue, l'usure de la matrice autour des pores remplis de débris pourra les libérer et ils pourront s'agglomérer sur la surface pour former un tribofilm. Dans ce cas, les pores se comportent comme un réservoir à débris d'usure, libérant au fur et à mesure des débris qui pourront contribuer à la formation du tribofilm. Cela se rapproche du cas des matériaux poreux utilisés en régime lubrifié où les pores permettent une rétention du lubrifiant et améliore ainsi le comportement tribologique des matériaux [NEL95] [KAR05] [VEL06].

La présence de pores de grande taille peut également favoriser la déformation plastique de la surface sous la pression du pion en alumine. Une rugosité de surface est ainsi créée, permettant une agglomération plus aisée des débris d'usure. La formation et la stabilité du tribofilm formé s'en trouvent ainsi améliorées (Figure V. 6a).

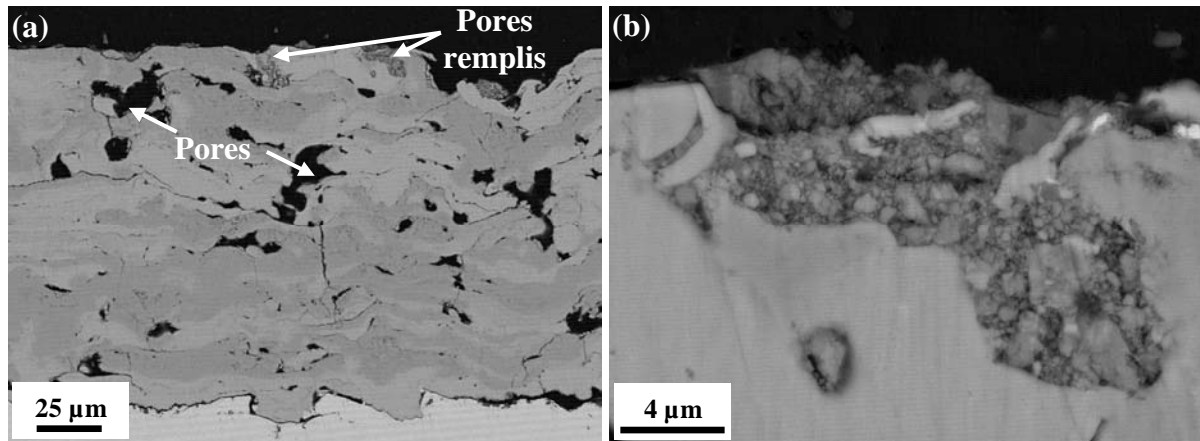


Figure V. 14 : Remplissage des pores par des débris d'usure (a) à faible grandissement et (b) à fort grandissement

2.2.2. Rôle de la rugosité de la surface usée sur le frottement

A la fin de l'essai « pion-disque », que ce soit dans le cas des échantillons bruts de projection ou polis, la topographie de la surface usée est différente (Figure V. 15). Le dépôt HPRPS présente une surface usée plus rugueuse (Figure V. 15b). Le taux de nitrures (phases dures) et le taux de porosité sont plus élevés pour le dépôt HPRPS (chapitre III, § 2.4), entraînant une rugosité de surface assez marquée tout au long de l'essai, contrairement au dépôt RPS. De plus, le dépôt HPRPS montre également un taux de recouvrement de la piste d'usure par le tribofilm discontinu plus élevé que pour le dépôt RPS (Figure V. 16b), ce qui indique une meilleure stabilité du tribofilm. Ces observations permettent d'expliquer l'évolution du coefficient de frottement des dépôts composites observée lors des essais d'usure. A la fin de l'essai d'usure, le coefficient de frottement du dépôt HPRPS (0,7), le moins usé, est supérieur à celui du dépôt RPS (0,5) (Figure V. 17), bien qu'une surface plus étendue du dépôt soit recouverte par le tribofilm, ce qui devrait entraîner la diminution du coefficient de frottement [MON05]. La rugosité de surface a, dans ce cas, une influence prépondérante par rapport à la présence du tribofilm sur le coefficient de frottement.

Cette diminution potentielle du coefficient de frottement due à la présence du tribofilm sur la surface usée est mise en évidence par l'un des comportements en frottement du dépôt HPRPS (Figure V. 17). Une variation du coefficient de frottement est observée au cours de l'essai et peut être expliquée de la façon suivante : la formation d'un tribofilm et sa croissance provoquent une diminution du coefficient de frottement jusqu'à un minimum. La rupture du film de débris intervient lorsqu'il a atteint une épaisseur critique et provoque une rapide augmentation du coefficient de frottement. Ce mécanisme est confirmé par l'absence de variation du coefficient de frottement durant les essais interrompus pour lesquels la formation du tribofilm est rendue difficile par l'enlèvement des débris d'usure des pistes d'usure à chaque arrêt du tribomètre.

L'influence de la présence du tribofilm sur le coefficient de frottement n'est pas vérifiée pour tous les essais d'usure sur le dépôt HPRPS. Cela laisse supposer un taux de recouvrement limite de la piste d'usure par un tribofilm en dessous duquel le coefficient de frottement n'est pas soumis à une variation. La répartition hétérogène des pores au sein du dépôt peut expliquer ce phénomène ; celles-ci tiennent un rôle certain dans la stabilité du tribofilm (§ 2.2.1).

Pour le dépôt RPS, aucune variation du coefficient de frottement n'apparaît sur les courbes de frottement (Figure V. 17), confirmant la faible adhésion du film de débris sur la piste d'usure

due à un taux de porosité au sein du dépôt et à une rugosité de surface au cours de l'essai faibles.

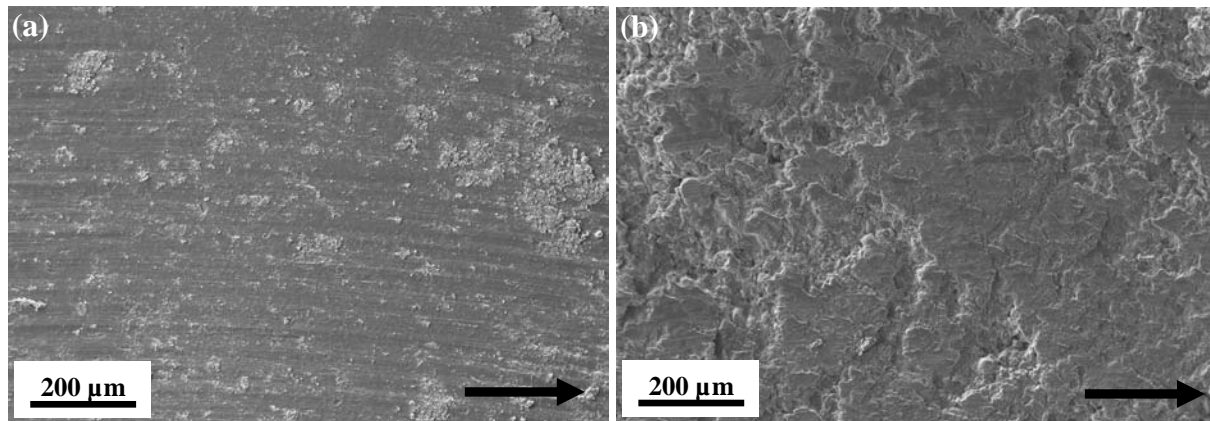


Figure V. 15 : Topographie de la surface usée des dépôts composites (a) RPS et (b) HPRPS

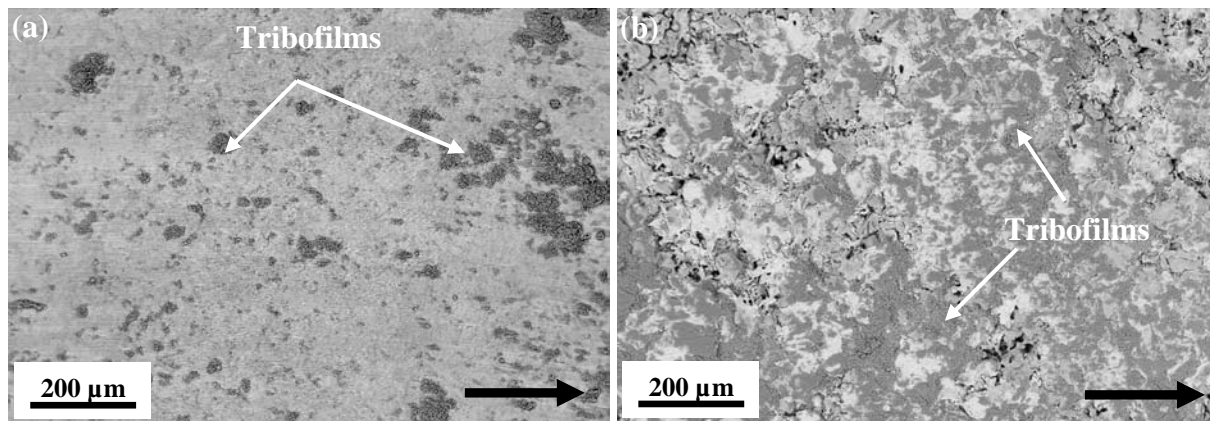


Figure V. 16 : Recouvrement de la surface usée des dépôts composites par le tribofilm en fin d'essai, (a) RPS et (b) HPRPS

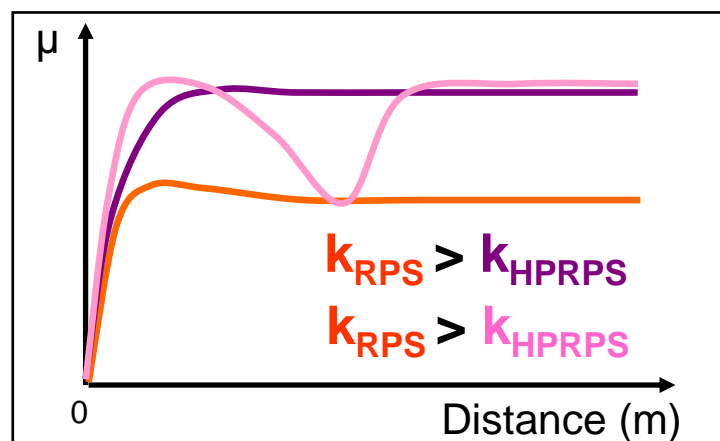


Figure V. 17 : Evolution du coefficient de frottement des dépôts composites

2.2.3. Conclusion

La présence de porosité a donc un effet bénéfique sur les mécanismes d'usure des dépôts composite à base de titane obtenu par projection plasma réactive. En effet, l'usure de la matrice pourra être retardée par le piégeage des débris dans les pores qui vont jouer le rôle de

renfort. La reconstitution du tribofilm pourra être assurée par les pores servant de réservoirs à débris et la stabilité du tribofilm sera améliorée par la déformation plastique de la surface.

Une rugosité de surface élevée au cours de l'essai d'usure est également gage d'une meilleure stabilité du tribofilm. De plus, elle a une influence prépondérante sur le coefficient de frottement par rapport à la présence du tribofilm, censé améliorer le frottement. Néanmoins, un taux de recouvrement limite de la piste d'usure par un tribofilm est mis en évidence lorsqu'une variation du coefficient de frottement est observée.

L'essai d'usure « pion-disque » se révèle être sensible à la microstructure des dépôts composites étudiés.

2.3. Corrélation microstructure - propriétés mécaniques du tribofilm

Il a été montré que le mécanisme d'usure de ces dépôts composites particuliers était régi par un mécanisme cyclique de formation-élimination d'un tribofilm (§ 1.4). Ses propriétés mécaniques (notamment la dureté), en étroite relation avec ses caractéristiques morphologique et microstructurale, vont donc fortement influencer sur la résistance à l'usure des dépôts.

Ce tribofilm est constitué de fins débris (taille submicronique) provenant de l'usure des différentes phases constituant le dépôt et, de ce fait, présente une composition hétérogène. De plus, il est réparti de façon discontinue sur la surface usée du dépôt et a une épaisseur hétérogène (maximum 10 μm). Ces caractéristiques sont des limitations à l'évaluation de la dureté du tribofilm par des essais de microdureté Vickers sur des coupes transversales. En effet, la faible épaisseur du tribofilm impose le choix d'une force faible pour réaliser la mesure. Lors de l'observation en microscopie optique, la taille de l'empreinte d'indentation obtenue avec cette force est alors difficile à mesurer car de petite dimension et peu visible au sein d'une phase majoritairement oxydée. Les caractéristiques de ce tribofilm (faible épaisseur, discontinu, composition hétérogène) nécessitent donc des mesures à une échelle locale. De ce fait, la nanoindentation couplée à un AFM se révèle être une des techniques les plus appropriées pour la caractérisation des tribofilms. Les essais de nanoindentation ont été réalisés sur des échantillons en coupe transversale car la rugosité du tribofilm est trop élevée pour des essais en surface comme dans le cas de tribofilms formés sur des dépôts durs de type TiN, TiCN, ... élaborés par PVD [RAN00].

2.3.1. Cas des dépôts composites à structure particulière

Dans un premier temps, l'imagerie AFM avec la pointe Berkovich permet de repérer la zone à analyser, un tribofilm formé sur la surface usée du dépôt APS 1, à partir d'observations au MEB (Figure V. 18a et 18b). Elle confirme la présence de différents types de débris composant le tribofilm, principalement de taille submicronique (Figure V. 18c et 18d).

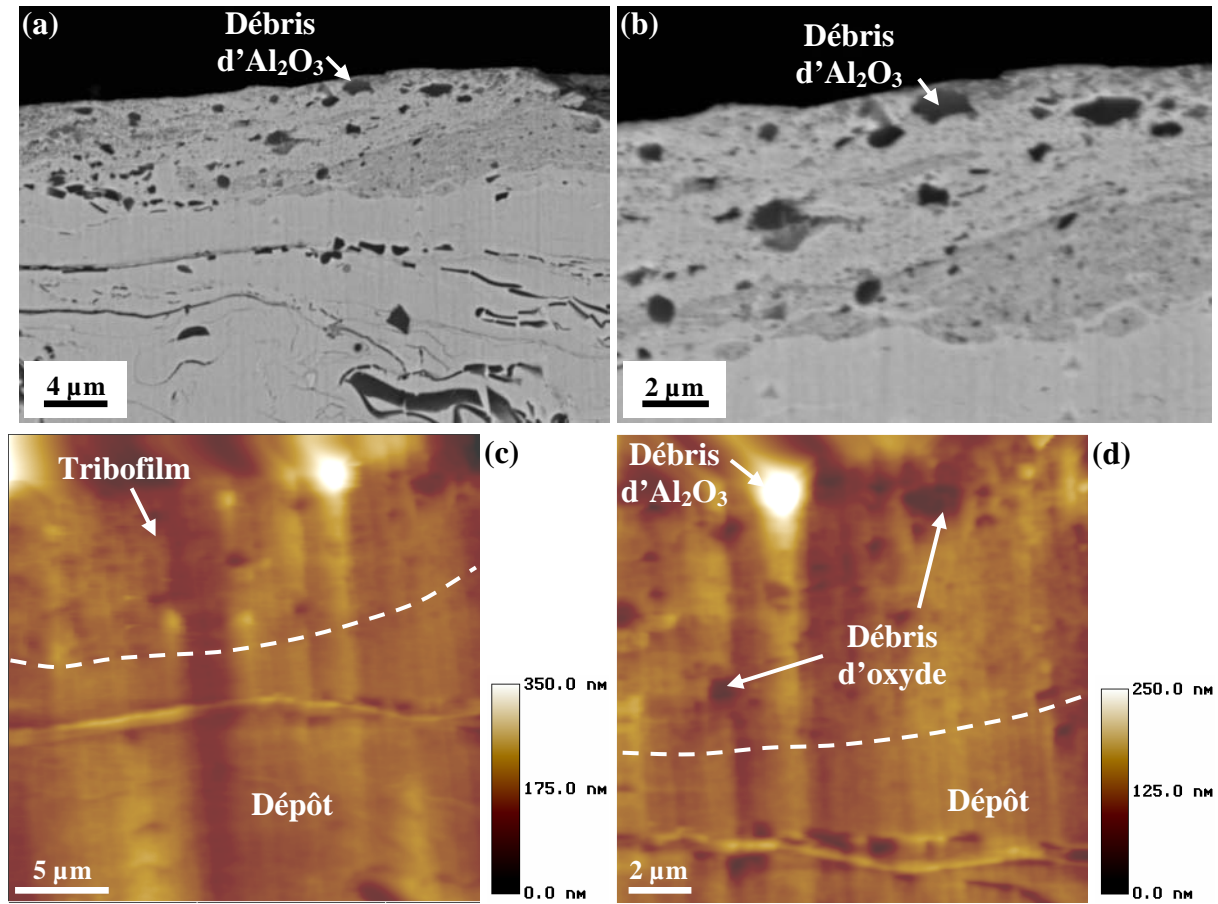


Figure V. 18 : Repérage du tribofilme à partir d'observations au MEB, (a), (b), images MEB (contraste chimique) et (c), (d) Images AFM avec la pointe Berkovich correspondantes

Des indentations ont ensuite été entreprises au sein du tribofilme et les résultats sont présentés dans le Tableau V. 1, ainsi que ceux des différentes phases du dépôt déjà étudiées précédemment (chapitre III, § 2.3.2). Le tribofilme montre une dureté plus élevée (7,3 GPa) que celle de la matrice (4,8 GPa). Les incertitudes calculées pour ces mesures relativement élevées témoignent de l'hétérogénéité du tribofilme. Cette hétérogénéité est confirmée lors des profils de dureté et de module d'Young réduit réalisés dans le tribofilme (Figure V. 19), qui montrent une variation des propriétés mécaniques au sein du tribofilme. Néanmoins, toutes les valeurs de dureté dans le tribofilme sont supérieures à celle de la matrice et peuvent atteindre des valeurs proches de celle des oxydes. Certaines indentations ont également confirmé la présence de débris d'alumine au sein du tribofilme (duretés proches de 22 GPa).

Phase	H (GPa)	Er (GPa)
Tribofilme	$7,3 \pm 0,8$	$127,0 \pm 29,4$
Matrice	$4,8 \pm 0,4$	$129,3 \pm 6,1$
Oxyde	$10,3 \pm 0,6$	$136,2 \pm 5,5$
Alumine	$22,4 \pm 1,3$	$234,8 \pm 14,5$

Tableau V. 1 : Propriétés mécaniques (Dureté, H et Module d'Young Réduit, Er) du dépôt APS 1 déterminées par essai de nanoindentation

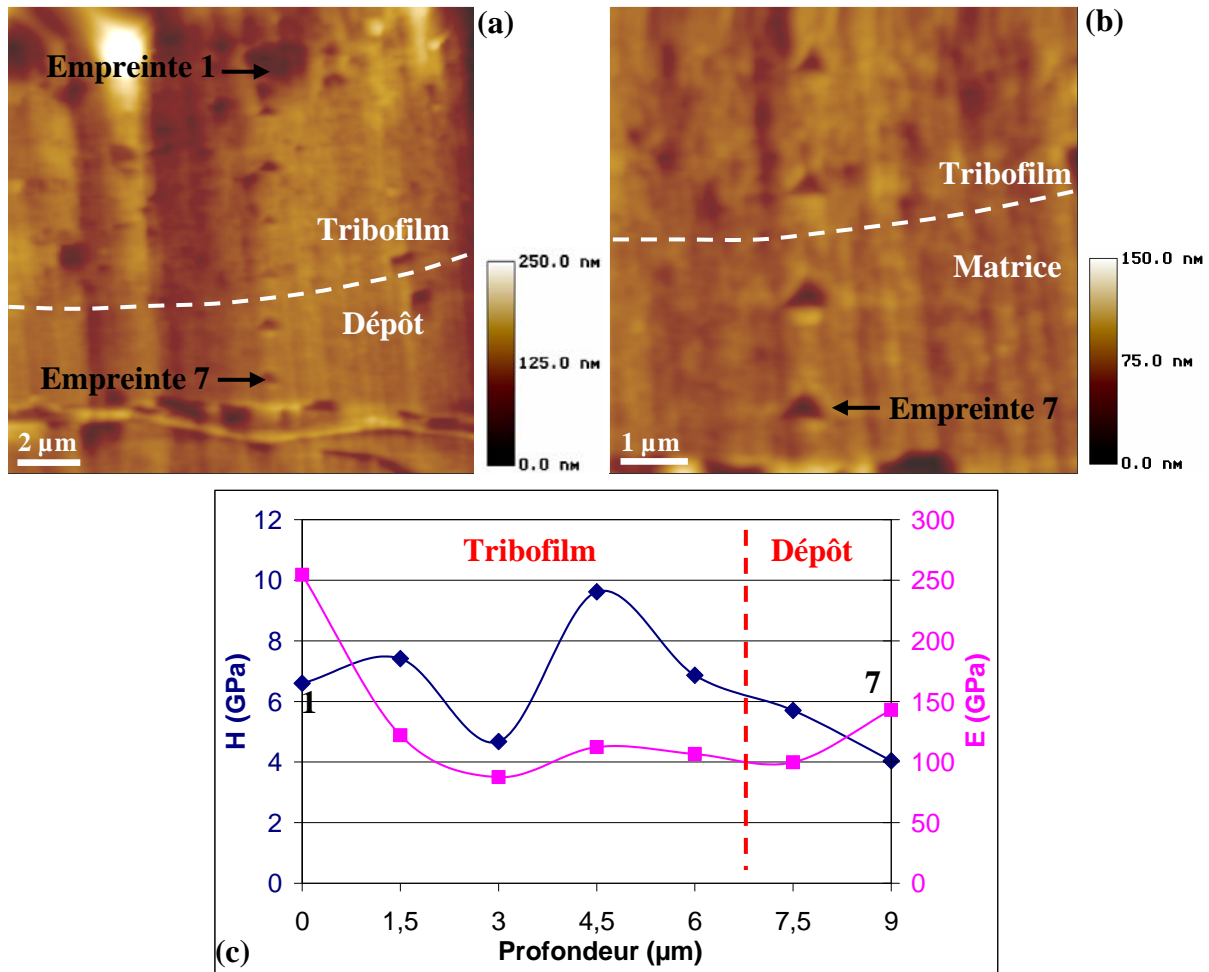


Figure V. 19 : Essais de nanoindentation dans le dépôt APS 1, (a), (b) Images AFM des empreintes dans le tribofilm et la matrice et (c) profils de dureté et de module d'Young

2.3.2. Cas des dépôts composites à structure lamellaire

Une étude similaire a été entreprise pour l'un des dépôts composites à structure lamellaire, le dépôt HPRPS. Le tribofilm a tout d'abord été repéré à partir d'observations au MEB (Figure V. 20). Les résultats des essais de nanoindentation sur ce tribofilm sont donnés dans le Tableau V. 2, ainsi que ceux des différentes phases du dépôt étudiées précédemment (chapitre III, § 3.4.2). Le tribofilm montre une dureté plus élevée (9,8 GPa) que celle de la matrice (6,1 GPa), avec une valeur d'incertitude indiquant une disparité dans les mesures. Cette disparité est mise en évidence lors des profils de dureté et de module d'Young réduit réalisés dans le tribofilm (Figure V. 21), qui montrent une variation des propriétés mécaniques au sein du tribofilm et donc une hétérogénéité de composition. Certaines valeurs de dureté sont proches de celles des phases de TiN dendritique (18 GPa), confirmant la présence de débris de nitrures de titane dans le tribofilm (par exemple, empreinte d'indentation n°3, Figure V. 21).

Les mesures réalisées dans la matrice du dépôt composite lors des profils donnent des valeurs de dureté plus élevées que celles attendues (autour de 6 GPa). La composition chimique du dépôt sous le tribofilm n'ayant pas changé (chapitre IV, Figure IV. 34), cette différence de dureté peut s'expliquer par la présence d'une zone déformée plastiquement (écrouie), du fait de la sollicitation du pion, déjà observée dans la bibliographie [HOW99] [GUI00] [ROS05]. Néanmoins, elle n'est pas visible sur les coupes transversales, ces dernières n'étant pas dans le sens de glissement du pion mais perpendiculaires.

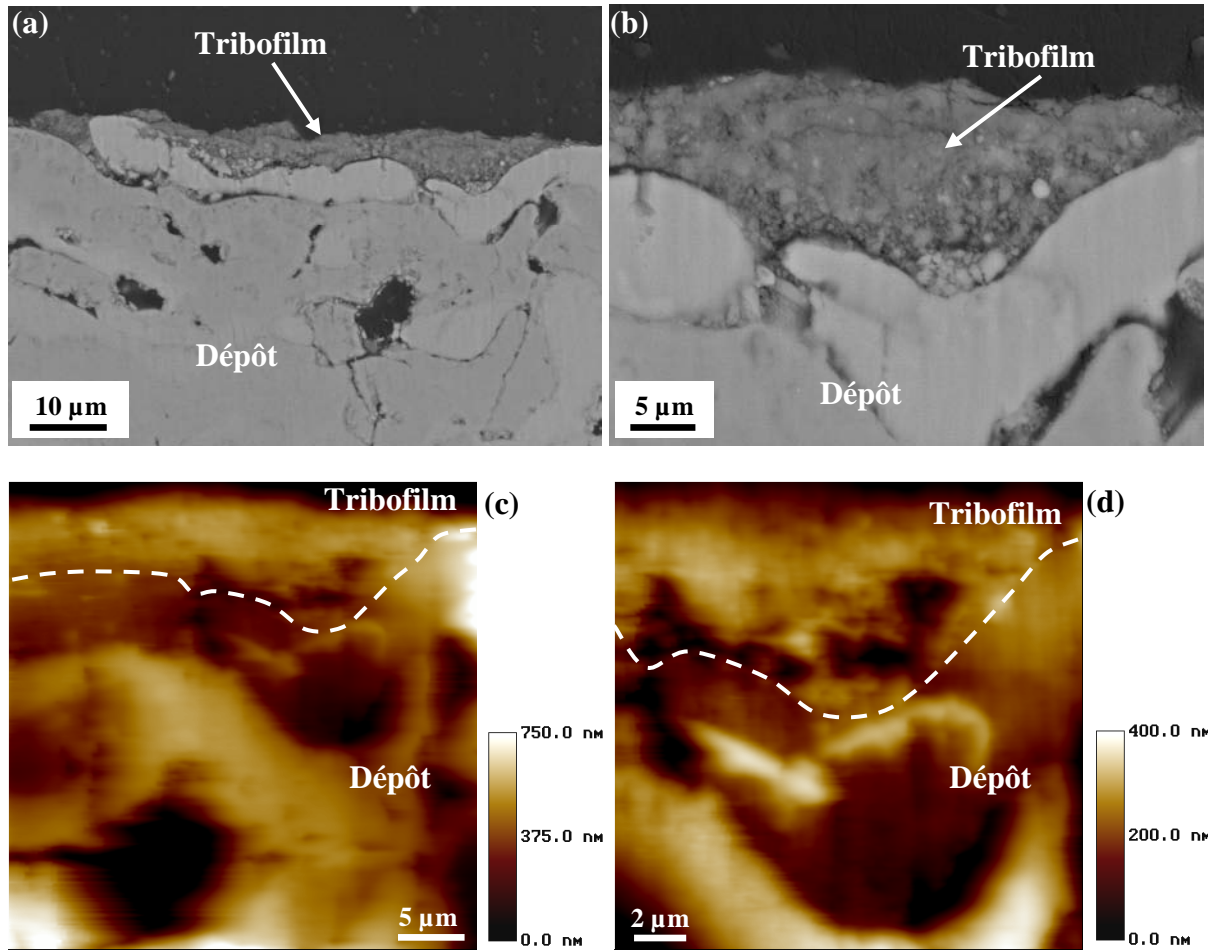


Figure V. 20 : Repérage du tribofilm à partir d'observations au MEB, (a), (b) images MEB (contraste chimique) et (c), (d) Images AFM avec la pointe Berkovich correspondantes

<i>Phase</i>	<i>H (GPa)</i>	<i>Er (GPa)</i>
<i>Tribofilm</i>	$9,8 \pm 2,3$	$113,8 \pm 15,5$
<i>Matrice</i>	$6,1 \pm 0,3$	$172,9 \pm 12,9$
<i>Lamelle nitrurée</i>	$11,5 \pm 1,0$	$219,8 \pm 13,0$
<i>Dendrite de TiN</i>	$18,1 \pm 2,3$	$227,6 \pm 18,2$

Tableau V. 2 : Propriétés mécaniques (Dureté, *H* et Module d'Young Réduit, *Er*) du dépôt HPRPS déterminées par essai de nanoindentation

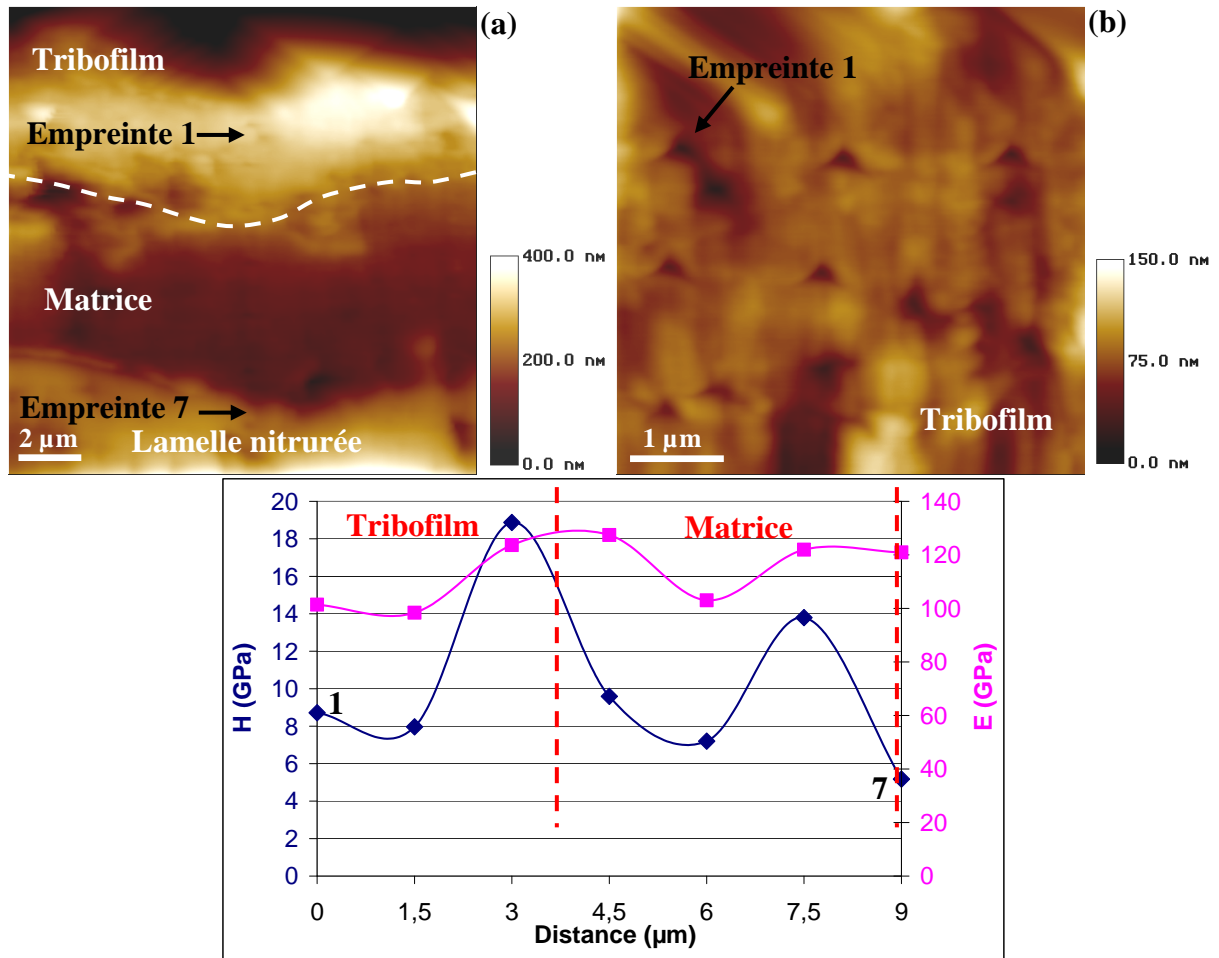


Figure V. 21 : Essais de nanoindentation dans le dépôt HPRPS, (a), (b) Images AFM des empreintes dans le tribofilm et la matrice et (c) profils de dureté et de module d'Young

2.3.3. Conclusion

La technique de nanoindentation couplée à un microscope à force atomique s'est révélée adaptée à l'étude de tribofilms présentant des microstructures composites fines. Elle a permis, d'une part, de déterminer la dureté du tribofilm qui est plus élevée que celle de la matrice du dépôt composite, ce qui est généralement observé dans les études sur ces films de débris dont la dureté est mesurée par microdureté Vickers, technique plus couramment employée [ROS05] [ZHA04]. D'autre part, le lien entre la microstructure du tribofilm et ses propriétés mécaniques à une échelle locale a pu être établi. Le tribofilm est constitué de débris agglomérés de différentes natures, plus durs que la matrice car oxydés ou provenant du renfort, rendant ainsi ses propriétés mécaniques hétérogènes.

La résistance à l'usure de ces dépôts composites particulière et lamellaire est donc liée à la formation d'un tribofilm plus dur que la matrice du dépôt qui, de ce fait, le protège en supportant mieux la sollicitation du pion. Plus la surface du dépôt sera recouverte par ce tribofilm, plus le taux d'usure du dépôt sera considérablement réduit. Qui plus est, plus le tribofilm sera constitué de particules dures provenant de l'usure des renforts et des oxydes endogènes du dépôt composite, meilleure sera sa résistance à la fragmentation. Dans ce cas, le dépôt sera protégé plus longtemps et sa résistance à l'usure s'en trouvera accrue.

3. Conclusion

Un mécanisme d'usure commun aux dépôts composites projetés plasma étudiés a pu être proposé. Il est basé sur un mécanisme cyclique de formation-élimination du tribofilm, qui a été mis en évidence à l'interface des matériaux antagonistes. Ce tribofilm a un rôle sacrificiel en empêchant le contact entre le dépôt et le pion. Sa capacité à se former, sa composition et sa résistance à l'usure sont donc des facteurs interconnectés, majeurs pour la résistance à l'usure du dépôt. Il a été démontré que ces facteurs étaient dépendants de certains paramètres microstructuraux tels que la présence de renforts exogènes et endogènes (oxydes interlamellaires) pour les dépôts composites particuliers et la porosité et la rugosité de surface au cours de l'essai pour les dépôts composites lamellaires. De plus, dans le cas des dépôts co-projetés, non seulement les oxydes interlamellaires peuvent intervenir dans la composition du tribofilm, et notamment sur sa dureté, mais il semble également qu'ils aient une influence sur l'usure de la matrice (effet lubrifiant).

En outre, les propriétés mécaniques du tribofilm, et en particulier sa dureté, sont des paramètres à prendre en compte dans le comportement tribologique des dépôts composites. L'utilisation de la technique de nanoindentation couplée à la microscopie à force atomique a révélé une dureté du tribofilm plus élevée que celle du dépôt composite et cela pour les deux types de dépôts. Elle a également permis d'établir un lien entre la microstructure du tribofilm et a fortiori la microstructure du dépôt composite et ses propriétés mécaniques à une échelle locale. La microstructure du dépôt a ainsi une influence sur le niveau de renforcement du tribofilm, via l'usure des constituants du dépôt composite et donc sur le comportement tribologique des dépôts.

Enfin, l'essai « pion-disque » s'est révélé sensible à la microstructure des dépôts composites, et notamment à la rugosité de surface des dépôts et à celle au cours de l'essai.

Conclusion Générale

Cette étude visait à développer par projection plasma des revêtements composites à matrice métallique résistant à l'usure et à étudier le rôle de la microstructure de ces dépôts sur leur comportement tribologique. Des mécanismes d'usure caractéristiques de ces dépôts composites, en étroite relation avec leur microstructure, ont pu être proposés.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'élaboration par projection plasma de revêtements composites à matrice métallique :

- à base de TA6V avec des renforts endogènes (nitrures de titane) ;
- à base de bronze d'aluminium avec deux types de renforts: exogènes (particules d'alumine) et endogènes (oxydes).

De tels dépôts composites, présentant un fort potentiel pour des applications industrielles, ont été obtenus en utilisant les multiples fonctionnalités qu'offre l'installation de projection CAPS. Ainsi, la projection plasma réactive sous azote (mode RPS) et en surpression (mode HPRPS) et la co-projection plasma sous air (mode APS), fondées sur la réactivité des poudres avec l'atmosphère environnante et sur le mode d'injection des poudres pour la projection APS, ont été mises en œuvre. Pour cela, certains paramètres de projection ont été variés, tels que la granulométrie des poudres, le mode d'injection et le débit de poudre pour le mode APS ; la pression de l'enceinte, le mélange plasmagène, la granulométrie de la poudre et la distance de projection, pour les modes RPS et HPRPS. En outre, cette démarche a permis de comprendre, à partir d'observations et d'analyses des dépôts en coupe transversale, l'influence de ces paramètres de projection sur leur microstructure et leur morphologie. Plus particulièrement, dans le cas des dépôts nitrurés, le rôle des conditions de projection sur le processus de nitruration au cours de la projection a pu être évalué.

Différentes microstructures caractéristiques ont ainsi pu être réalisées en utilisant ces deux modes de projection plasma. Ces microstructures se sont avérées complexes, des phases résultant de la réactivité des poudres avec l'atmosphère de l'enceinte de projection ayant été mises en évidence. La présence de ces phases (nitrure de titane et oxyde d'aluminium) jusqu'à des tailles nanométriques a conduit à mener une étude à une échelle fine afin de les identifier. De plus, certaines de leurs caractéristiques mécaniques (nanodureté en particulier) ont pu être déterminées par des essais de nanoindentation couplée à la microscopie à force atomique. Cette technique s'est révélée particulièrement appropriée pour discuter du niveau de renforcement de ces microstructures composites fines.

Quatre dépôts (deux par type de projection), offrant une gamme étendue de microstructures, ont été sélectionnés pour la caractérisation de leurs propriétés tribologiques. Un essai tribométrique de type « pion-disque » a été mis en œuvre afin de comparer les diverses microstructures choisies. Cet essai, appliqué à différents dépôts composites, a montré une sensibilité élevée à la microstructure. Il a ainsi permis de mettre en évidence l'influence de certains paramètres microstructuraux des dépôts composites (proportion de renforts, rugosité de surface) sur leurs propriétés tribologiques.

A partir d'observations métallographiques menées à la suite des essais de frottement, le mode d'usure de chaque élément constitutif des dépôts composites a été mis en évidence. Notamment, dans le cas des dépôts composites obtenus par co-projection APS, l'essai tribométrique a permis de révéler les oxydes interlamellaires en surface, alors qu'ils sont communément observés en coupe, et d'en étudier leur usure. L'hypothèse du rôle bénéfique (effet lubrifiant) de ces oxydes interlamellaires sur la résistance à l'usure de la matrice a été

émise mais n'a pas été confirmée. Pour ce faire, il conviendrait de comparer les comportements tribologiques d'un dépôt composite bronze d'aluminium / alumine obtenu par co-projection APS et d'un dépôt composite bronze d'aluminium / alumine, réalisé sous atmosphère inerte (en IPS, « Inert Plasma Spraying ») afin d'éviter l'oxydation de la poudre de bronze d'aluminium.

De plus, pour chaque type de dépôt composite, l'étude de la zone de contact entre la bille et le dépôt composite a montré la présence d'un tribofilm (film de débris) recouvrant partiellement la surface du dépôt. Il a été établi que ces débris provenaient de l'usure des matériaux et étaient ainsi constitués des éléments du dépôt composite étudié et d'oxydes métalliques dont la composition n'a pu être précisément déterminée. Sous réserve d'une proportion de débris oxydés au sein du tribofilm suffisamment élevée, des analyses en DRX permettraient d'identifier la nature de ces oxydes. A défaut, leur composition pourrait être déterminée par microscopie électronique en transmission. Cette dernière analyse permettrait aussi de statuer sur la présence de débris nanométriques issus de l'usure de la bille en alumine dans le tribofilm.

Un mécanisme d'usure commun aux deux types de dépôts composites étudiés a été déduit de ces différentes observations. Il est fondé sur un mécanisme cyclique de formation-élimination du tribofilm, mis en évidence à l'interface des matériaux antagonistes. La présence d'un tribofilm discontinu à la surface du dépôt composite, continuellement renouvelé, permet de le protéger et d'améliorer sa résistance à l'usure. La capacité du tribofilm à se former, sa composition et sa résistance à l'usure sont donc des facteurs déterminants pour la résistance à l'usure du dépôt composite. Il a été démontré que ces facteurs étaient dépendants de certains paramètres microstructuraux des dépôts composites tels que la présence de renforts exogènes (particules d'alumine) et endogènes (oxydes interlamellaires) pour les dépôts co-projetés et la porosité et la rugosité de surface au cours de l'essai pour les dépôts nitrurés.

De par son caractère local, l'essai de nanoindentation s'est révélé également adapté à l'étude du tribofilm présentant une microstructure composite fine. Le lien entre cette microstructure et sa dureté, plus élevée que celle de la matrice métallique, a pu être établi. L'influence de la microstructure du dépôt composite sur le niveau de renforcement du tribofilm, via l'usure de ses constituants entraînant la formation d'un tribofilm, a ainsi été déterminée.

Des essais de rayage, pourrait également être menée pour déterminer les propriétés tribologiques du tribofilm. De plus, le développement de cet essai de rayage permettrait d'évaluer l'adhérence du tribofilm sur la surface du dépôt composite projeté plasma.

Sous réserve de spécifications industrielles, l'emploi des revêtements composites à base de titane obtenus par le procédé HPRPS pourrait donc être envisagé pour concurrencer les revêtements aéronautiques pour des applications tribologiques (de type WC-Co par exemple). D'autre part, les revêtements composites bronze d'aluminium/alumine sont maintenant pressentis pour la réalisation de coussinets d'organe de glissement. Une première phase de fabrication de coussinets sur pièces industrielles a d'ailleurs été entreprise.

Enfin, une partie numérique permettrait de compléter l'étude expérimentale présentée dans ce mémoire. Une modélisation du contact entre deux corps lors d'un frottement en glissement sec pourrait être réalisée en prenant en compte la microstructure complexe des revêtements composites projetés plasma, notamment son évolution au cours du frottement, et la présence et l'usure d'un troisième corps solide. A partir des analyses « post-mortem » réalisées au

cours de cette étude, le troisième corps pourrait également être modélisé à partir de ses débits et de son comportement rhéologique, en l'assimilant à un milieu granulaire. L'objectif de cette modélisation numérique serait ainsi de contribuer à l'identification et la compréhension des phénomènes intervenant à l'interface du système tribologique défini lors de ce travail.

Annexes

*ANNEXE 1 :**COMPOSITION DU BAIN D'ATTAQUE CHIMIQUE DE TYPE « KROLL »*

<i>Réactifs</i>	<i>Acide chlorhydrique</i>	<i>Acide nitrique</i>	<i>Acide fluorhydrique</i>	<i>Eau distillée</i>
<i>Volume (ml)</i>	3	5	2	190

Température : 20 °C

Temps : 15 s

*ANNEXE 2 :**PRÉPARATION DES MÉLANGES DE POUDRES AVANT PROJECTION*

Pour élaborer des revêtements composites bronze d'aluminium/alumine, des poudres contenant un mélange de particules d'alliage métallique et de céramique ont été réalisées, préalablement à la projection. Elles ont ensuite été projetées via un injecteur. Afin d'obtenir un mélange homogène de poudres dont la taille des particules et la densité sont différentes, un mélangeur de type « Turbula® » est utilisé (Figure A. 1).



Figure A. 1 : Mélangeur de type « Turbula® »

Les poudres de bronze d'aluminium avec deux granulométries différentes ($[-53 + 11 \mu\text{m}]$ et $[-125 + 45 \mu\text{m}]$) ont été mélangées avec de l'alumine fine $[-22 + 5 \mu\text{m}]$. Deux pourcentages massiques d'alumine ont été choisis : 20% et 40%.

Avant chaque pesée, les poudres ont été séchées dans une étuve pendant une heure à 150°C , puis les mélanges ont été également étuvés à 150°C pendant une heure avant d'être placés dans le mélangeur pendant deux heures.

Avant projection, les mélanges de poudres ont ensuite été observés par microscopie électronique à balayage en contraste chimique (Figure A. 2).

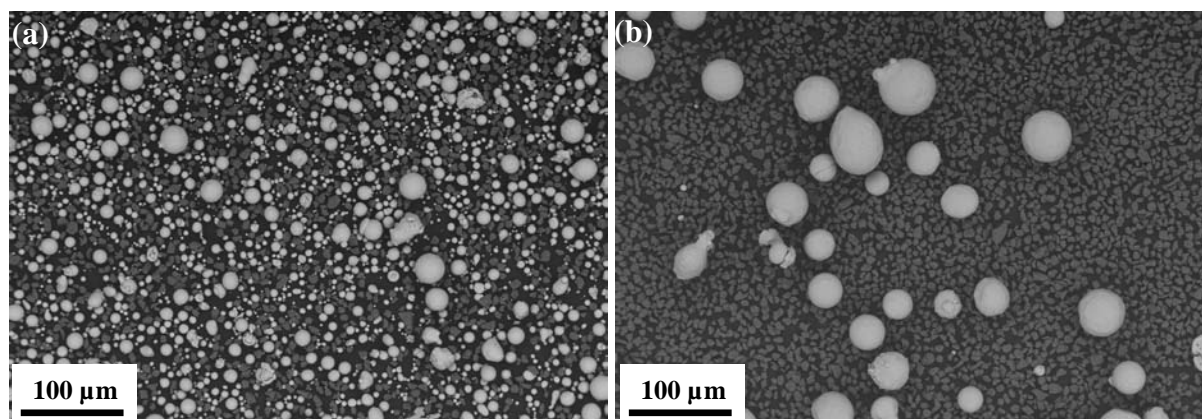


Figure A. 2 : Mélanges (a) de bronze d'aluminium $[-53 + 11 \mu\text{m}]$ et d'alumine (20 % massique) et (b) de bronze d'aluminium $[-125 + 45 \mu\text{m}]$ et d'alumine (40% massique)

Références bibliographiques

- [ABU06] S. ABUKAWA, T. TAKABATAKE, K. TANI, *Effects of powder injection on deposit efficiency in plasma spraying*, Proceedings of the 2006 International Thermal Spray Conference - Thermal Spray 2006: Science, Innovation and Application, 15–18 May, Seattle, Washington, Ed. B.R. Marple, C. Moreau, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 2006, CD-ROM, ISBN 0-87170-809-4
- [AGE06] H. AGEORGES et al., *Influence of the metallic matrix ratio on the wear resistance (dry and slurry abrasion) of plasma sprayed cermet (chromia/stainless steel) coatings*, Surface & Coatings Technology 201, 2006, p. 2006-2011
- [ALM99] D.E. ALMAN, J.A. HAWK, *The abrasive wear of sintered titanium matrix-ceramic particle reinforced composites*, Wear 225-229, 1999, p. 629-639
- [ANA03] P.V. ANANTHAPADMANABHAN et al., *Co-spraying of alumina-titania: correlation of coating composition and properties with particle behaviour in the plasma jet*, Surface & Coatings Technology 168, 2003, p. 231-240
- [BAC00] T. BACCI et al., *Reactive plasma spraying of titanium in nitrogen containing plasma gas*, Materials Science and Engineering A283, 2000, p. 189-195
- [BACH01] Fr.-W. BACH, Z. BABIAK, G. TEGEDER, *Arc sprayed Ti-N-coatings for protection against corrosion and wear*, Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2001 - Thermal Spray 2001: New Surfaces For A New Millennium, 28-30 May 2001, Singapore, Ed. C.C. Berndt, K.A. Khor, E. Lugscheider, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 2001, p. 1179-1183
- [BAR06] G. BARBEZAT, *Application of thermal spraying in the automotive industry*, Surface & Coatings Technology 201, 2006, p. 2028-2031
- [BARB02] F.C. BARBIERI et al., *Nanoindentation study of Ti-6Al-4V alloy nitrided by low intensity plasma jet process*, Vacuum 67, 2002, p. 457-461
- [BARR04] S. BARRADAS, *Etude, à l'aide du choc laser, des mécanismes d'adhérence aux interfaces cuivre / aluminium et cuivre / cuivre obtenues par projection thermique*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004
- [BEA03] S. BEAUVAIS, *Etude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques de dépôts réalisés par projection plasma*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003
- [BEA04] S. BEAUVAIS et al., *Process-microstructure-property relationship in controlled atmosphere plasma spraying of ceramics*, Surface & Coatings Technology 183, 2004, p. 204-211
- [BEE03] D. BEEGAN, S. CHOWDHURY, M.T. LAUGIER, *A nanoindentation study of copper films on oxidised silicon substrates*, Surface & Coatings Technology 176, 2003, p. 124-130

- [BEE05] D. BEEGAN, S. CHOWDHURY, M.T. LAUGIER, *Work of indentation methods for determining copper film hardness*, Surface & Coatings Technology 192, 2005, p. 57-63
- [BER90] Y. BERTHIER, *Experimental evidence for friction and wear modelling*, Wear 139, 1990, p. 77-92
- [BOR06] F. BORGIOLI et al., *Sliding wear resistance of reactive plasma sprayed Ti-TiN coatings*, Wear 260, 2006, p. 832-837
- [CAR00] M. CARTIER, *Guide d'emploi des traitements de surface appliqués aux problèmes de frottement*, Editions Tec&Doc, Paris, France, 2000
- [CAR01] M. CARTIER, P. KAPSA, *Usure des contacts mécaniques – Eléments de tribologie*, Techniques de l'Ingénieur BM5066, 2001, p. 1-13
- [CES07] L. CESCHINI et al., *Friction behavior of sintered steels submitted to sliding and abrasion tests*, Tribology International 39, Issue 8, 2007, p. 748-755
- [DAL99] S. DALLAIRE, D. DUBE, M. FISET, *Laser melting of plasma-sprayed copper-ceramic coatings for improved erosion resistance*, Wear 231, 1999, p. 102-107
- [DEN03] A. DENOIRJEAN, P. LEFORT, P. FAUCHAIS, *Nitridation process and mechanism of Ti-6Al-4V particles by dc plasma spraying*, Physical Chemistry Chemical Physics 5, 2003, p. 5133-5138
- [DES02] S. DESCARTES, Y. BERTHIER, *Rheology and flows of solid third bodies: background and application to a MoS_{1.6} coating*, Wear 252, 2002, p. 546-556
- [DESH06] S. DESHPANDE, S. SAMPATH, H. ZHANG, *Mechanisms of oxidation and its role in microstructural evolution of metallic thermal spray coatings – Case study for Ni-Al*, Surface & Coatings Technology 200, Issues 18-19, 2006, p. 5395-5406
- [DESH06] P.K. DESHPANDE, R.Y. LIN, *Wear resistance of WC particle reinforced copper matrix composites and the effect of porosity*, Materials Science and Engineering A418, 2006, p. 137-145
- [DON04] Y. DONG et al., *Studies on composite coatings prepared by plasma spraying Fe₂O₃-Al self-reaction composite powders*, Surface & Coatings Technology 179, 2004, p. 223-228
- [DUB93] B. DUBRUJEAUD, *Influence d'un traitement de surface par choc laser sur la microstructure et les propriétés tribologiques en régime non lubrifié de matériaux métalliques poreux élaborés par métallurgie des poudres*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1993
- [DUB94] B. DUBRUJEAUD, M. VARDAMOULIAS, M. JEANDIN, *The role of porosity in the dry sliding wear of sintered ferrous alloy*, Wear 174, 1994, p. 155-161

- [DUR97] J.M. DURAND, *Etude tribologique de l'acier rapide M3/2 et de son composite avec MnS à l'aide de l'essai « bille-disque »*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1997
- [DURA07] T.G. DURAI, K. DAS, S. DAS, *Synthesis and characterization of Al matrix composites reinforced by in situ alumina particulates*, Materials Science and Engineering A445-446, 2007, p. 100-105
- [ESP05] G. ESPIE et al., *In-flight oxidation of iron particles sprayed using gas and water stabilized plasma torch*, Surface & Coatings Technology 195, 2005, p. 17-28
- [FAU97] P. FAUCHAIS, A. VARDELLE, A. DENOIRJEAN, *Reactive thermal plasmas : ultrafine particle synthesis and coating deposition*, Surface & Coatings Technology 97, 1997, p. 66-78
- [FAU00] P. FAUCHAIS, A. VARDELLE, *Heat, mass and momentum transfer in coating formation by plasma spraying*, International Journal of Thermal Science 39, 2000, p. 852-870
- [FAU01] P. FAUCHAIS, A. VARDELLE, B. DUSSOUBS, *Quo vadis thermal spraying ?*, Journal of Thermal Spray Technology 10, 2001, p. 44-60
- [FAU04] P. FAUCHAIS, *Understanding plasma spraying*, Journal of Physics D: Applied Physics 37, 2004, p. R86-R108
- [FEN04] W. FENG et al., *Reactive plasma sprayed TiN coating and its tribological properties*, Wear 258, Issues 5-6, 2005, p. 806-811
- [FOU04] V. FOUQUET et al., *Elastic-plastic resistance profile of PBII nitrided titanium*, Scripta Materialia 51, 2004, p. 899-903
- [FRE01] J. FRENE, *La tribologie de l'antiquité à nos jours*, Mécanique et Industrie, Vol. 2, 2001, p.263-282
- [FUK98] M. FUKUMUTO, S. ITOH, *Fabrication of functionally gradient TiN coating by reactive plasma spraying*, Proceedings of the 11th International Conference on Surface Modification Technology, 8-10 September 1997, Paris, France, T.S Sudarshan et al. Eds., The Institute of Materials, London, U.K., 1998, p. 306-318
- [GAL01] E. GALVANETTO et al., *XRD and XPS study on reactive plasma sprayed titanium-titanium nitride coatings*, Thin Solid Film 384, 2001, p. 223-229
- [GAL06] E. GALVANETTO et al., *Improvement of wear and corrosion resistance of RPS Ti-TiN coatings by means of thermal oxidation*, Surface & Coatings Technology 200, Issue 11, 2006, p. 3650-3655
- [GHO98] K. GHOSH, T. TROCZYNSKI, A.C.D. CHAKLADER, *Aluminum-silicon carbide coatings by plasma spraying*, Journal of Thermal Spray Technology 7(1), 1998, p. 78-86

- [GOD84] M. GODET, *The third-body approach: a mechanical view of wear*, Wear 100, 1984, p.437-452
- [GOD90] M. GODET, *Third-bodies in tribology*, Wear 136, 1990, p. 29-45
- [GOU04] M. GOUIDER, *Tribologie des composites Carbone/Carbone : Echelles et contributions de la mécanique et de la physico-chimie*, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004
- [GUI00] M. GUI, S.B. KANG, J.M. LEE, *Wear of spray deposited Al-6Cu-Mn alloy under dry sliding conditions*, Wear 240, 2000, p. 186-198
- [GUI01] M. GUI, S.B. KANG, *Aluminum hybrid composite coatings containing SiC and graphite particles by plasma spraying*, Materials Letters 51, 2001, p. 396-401
- [GUIP02] V. GUIPONT et al., *Plasma-sprayed Ti-6Al-4V coatings in a reactive nitrogen atmosphere up to 250 kPa*, Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2002, 4-6 March 2002, Essen, Germany, Ed. E. Lugscheider, Pub. DVS-Deutscher Verband für Schweißen, Germany, 2002, p. 247-252
- [GUIP*02] V. GUIPONT et al., *High-pressure plasma spraying of hydroxyapatite powders*, Materials Science and Engineering A235, 2002, p. 9-18
- [HAM06] A.A. HAMID et al., *Influence of particle content and porosity on the wear behaviour of cast in situ Al(Mn)-Al₂O₃(MnO₂) composite*, Wear 260, 2006, p.368-378
- [HAR94] S.E. HARTFIELD-WÜNSCH, S.C. TUNG, *The effect of microstructure on the wear behavior of thermal spray coatings*, Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference - Thermal Spray Industrial Applications, 20-24 June, Boston, Massachusetts, Ed. C.C. Berndt and S. Sampath, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 1994, p. 19-24
- [HARI02] A. HARIR, *Contribution à la faisabilité de dépôts composites métal-lubrifiant solide élaborés par plasma d'arc : comportement tribologique*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2002
- [HARI04] A. HARIR et al., *Friction behaviour of plasma sprayed stainless steel coatings doped with graphite particles*, Journal of Engineering Tribology 218 (6), 2004, p. 479-483
- [HER88] H. HERMAN, *Les revêtements par projection plasma*, Pour la Science 133, 1988, p. 48-55
- [HOS02] Y. HOSHIYAMA et al., *Composite deposits based on titanium aluminide produced by plasma spraying*, Materials Science and Engineering A333, 2002, p.92-97
- [HOW99] H.C. HOW, T.N. BAKER, *Characterisation of sliding friction-induced subsurface deformation of Saffil-reinforced AA6061 composites*, Wear 232, 1999, p. 106-115

- [HWA02] B. HWANG, S. LEE, J. AHN, *Effect of oxides on wear resistance and surface roughness of ferrous coated layers fabricated by atmosphere plasma spraying*, Materials Science and Engineering A335, 2002, p.268-280
- [ING05] G.M. INGO et al., *Characterization of composite titanium nitride coatings prepared by reactive plasma spraying*, Electrochimica Acta 50, 2005, p 4531-4537
- [JAG92] D.A. JAGER, D. STOVER, W. SCHLUMP, *High pressure plasma spraying in controlled atmosphere up to two bar*, Proceedings of International Thermal Spray Conference - Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology, 28 May – 5 June 1992, Orlando, Florida, Ed. C.C. Berndt, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 1992, p. 69-74
- [JIA04] J. JIANG, F.H. STOTT, M.M. STACK, *A generic model for dry sliding wear of metals at elevated temperatures*, Wear 256, 2004, p. 973-985
- [JOU92] C. JOUANNY-TRESY, *Composites résistant à l'usure frittés en phase liquide à matrice d'acier rapide renforcée par des particules céramiques revêtues*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1992
- [KAN04] H.K. KANG, S.B. KANG, *Effect of feedstock injection methods on oxidation behavior and microstructure of plasma sprayed W/Cu composites*, Surface & Coatings Technology 182, Issue1, 2004, p. 124-130
- [KAN05] H.K. KANG, *Microstructure and electrical conductivity of high volume Al₂O₃-reinforced copper matrix composites produced by plasma spray*, Surface & Coatings Technology 190, Issues 2-3, 2005, p. 448-452
- [KAN06] H.K. KANG, S.B. KANG, *Thermal decomposition of silicon carbide in a plasma-sprayed Cu/SiC composite deposit*, Materials Science and Engineering A428, Issues 1-2, 2006, p. 336-345
- [KAP01] P. KAPSA, M. CARTIER, *Usure des contacts mécaniques – Manifestations de l'usure*, Techniques de l'Ingénieur BM5067, 2001, p. 1-13
- [KAR05] M.B. KARAMIŞ, K. YILDIZLI, H. CAKIRER, *Wear behaviour of Al-Mo-Ni composite coating at elevated temperature*, Wear 258, 2005, p.744-751
- [KAS06] S. KASUMI et al., *The recent thermal barrier coating system in gas turbine*, Proceedings of the 2006 International Thermal Spray Conference - Thermal Spray 2006: Science, Innovation and Application, May 15–18, Seattle, Washington, Ed. B.R. Marple, C. Moreau, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 2006, CD-ROM, ISBN 0-87170-809-4
- [KIM06] J.H. KIM et al., *Development and properties of nanostructured thermal spray coatings*, Current Applied Physics 6, 2006, p. 1002-1006
- [KIM*02] Y-J. KIM et al., *Processing and mechanical properties of Ti-6Al-4V/TiC in situ composite fabricated by gas-solid reaction*, Materials Science and Engineering A333, 2002, p. 343-350

- [LEG03] E. LEGROS, *Contribution à la modélisation tridimensionnelle du procédé de projection par plasma et application à un dispositif à deux torches*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003
- [LEV06] T.J. LEVINGSTONE, J. STOKES, L. LOONEY, *Investigation of plasma sprayed hydroxyapatite coatings*, Proceedings of the 2006 International Thermal Spray Conference - Thermal Spray 2006: Science, Innovation and Application, 15–18 May, Seattle, Washington, Ed. B.R. Marple, C. Moreau, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 2006, CD-ROM, ISBN 0-87170-809-4
- [LI97] B. LI, E.J. LAVERNIA, *Spray forming and co-injection of particulate reinforced TiAl/TiB₂ composites*, Acta Materiala 45, N°12, 1997, p. 5015-5030
- [LI00] X.Y. LI, K.N. TANDON, *Microstructural characterization of mechanically mixed layer and wear debris in sliding wear of an Al alloy and an Al based composite*, Wear 245, 2000, p. 148-161
- [LIM02] S.C. LIM, *The relevance of wear-mechanism maps to mild oxidative wear*, Tribology International 35, 2002, p. 717-723
- [LUG97] E. LUGSCHEIDER et al., *Reactive plasma spraying of coatings containing in situ synthesized titanium hard phases*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 15, 1997, p. 311-315
- [LUG00] E. LUGSCHEIDER, L. ZHAO, A. FISCHER, *Reactive plasma spraying of titanium*, Advanced Engineering Materials 2, N°5, 2000, p. 281-284
- [MAN06] H.C. MAN et al., *In situ formation of a TiN/Ti metal matrix composite gradient coating on NiTi by laser cladding and nitriding*, Surface & Coatings Technology 200, 2006, p. 4961-4966
- [MAR06] C. MARCHAND, *Nitridation of Ti-6Al-4V powder in thermal plasma conditions and sintering of obtained TiN powder*, Surface and Coating Technology 201, 2006, p. 1988-1994
- [MAS96] J. MASOUNAVE, N. VILLAR, *Elaboration des composites à particules*, Techniques de l'Ingénieur M2448, 1996, p. 1-22
- [MAT00] J. MATEOS et al., *Tribological behaviour of plasma-sprayed WC coatings with and without laser remelting*, Wear 239, 2000, p. 274-281
- [MATT07] S.J. MATTHEWS, B.J. JAMES, M.M. HYLAND, *Microstructural influence on erosion behaviour of thermal spray coatings*, Materials Characterization 58, 2007, p.59-64
- [MIS03] A.G.T. MISEREZ, *Fracture and toughening of high volume fraction ceramic particle reinforced metals*, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2003

- [MON05] D.P. MONDAL, S. DAS, R.N. RAO, M. SINGH, *Effect of SiC addition and running-in-wear on the sliding wear behaviour of Al-Zn-Mg aluminium alloy*, Materials Science and Engineering A402, 2005, p. 307-319
- [MUS00] J. MUSIL, *Hard and superhard nanocomposite coatings*, Surface & Coatings Technology 125, 2000, p. 322-330
- [NEL95] M. NELIS, *Analyse du fonctionnement autolubrifiant de coussinets en bronze poreux imbibés d'huile*, Matériaux et Techniques, Vol. 83 N°1-2, 1995, SIRPE, Paris, p. 39-45
- [NUN02] C. NUNES et al., *Deposition of PVD solar absorber coatings for high-efficiency thermal collectors*, Vacuum 67, 2002, p. 623-627
- [OLI92] W.C. OLIVER, G.M. PHARR, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, Journal of Materials Research 7 (6), 1992, p. 1564-1583
- [PHA98] G.M. PHARR, *Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation*, Materials Science and Engineering A253, 1998, p. 151-159
- [PON02] C. PONTICAUD-LAURENT, *Etude de la nitruration de l'alliage de titane le Ti-6Al-4V*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2002
- [PRA04] B.K. PRASAD, *Sliding wear behaviour of bronzes under varying material composition, microstructure and test conditions*, Wear 257, 2005, p. 110-123
- [PRO99] A. PRONER, *Revêtements par Projection Thermique*, (éd.) Techniques de l'Ingénieur, M 1645, 1999, p. 1-20,
- [RAN00] N.X. RANDALL, A. HARRIS, *Nanoindentation as a tool for characterising the mechanical properties of tribological transfer film*, Wear 245, 2000, p. 196-203
- [ROS05] M.R. ROSENBERGER, C.E. SCHVEZOV, E. FORLERER, *Wear of different aluminum matrix composites under conditions that generate a mechanically mixed layer*, Wear 259, 2005, p. 590-601
- [SAH01] R. SAHA, W.D. NIX, *Soft films on hard substrates – nanoindentation of tungsten films on sapphire substrates*, Materials Science and Engineering A319, 2001, p. 898-901
- [SAR07] O. SARIKAYA et al., *Wear behaviour of plasma-sprayed AlSi/B₄C composite coatings*, Materials and Design, Vol. 28, Issue 7, 2007, p. 2177-2183
- [SCH10] M.U. SCHOOP, *A new process for the production of metallic coatings*, Metallurgical and Chemical Engineering 8 (7), 1910, p. 404-406
- [SHA06] G. SHANMUGAVELAYUTHAM et al., *In-flight particle behaviour and its effect on co-spraying of alumina-titania*, Current Applied Physics 6, 2006, p. 41-47

- [SHI05] P.H. SHIPWAY, D.G. McCARTNEY, T. SUDAPRASERT, *Sliding wear behaviour of conventional and nanostructured HVOF sprayed WC-Co coatings*, Wear 259, 2005, p. 820-827
- [SHO06] K.M. SHOROWORDI, A.S.M.A. HASEEB, J.P. CELIS, *Tribo-surface characteristics of Al-B₄C and Al-SiC composites worn under different contact pressures*, Wear 261, 2006, p. 634-641
- [SIM97] M.C. SIMMONDS et al., *Magnetron sputter deposition and characterisation of Ti/TiN, Au/TiN and MoS_x/Pb multilayers*, Surface & Coatings Technology 94-95, 1997, p. 490-494
- [SOB98] V.V. SOBOLEV, J.M. GUILMANY, *Oxidation of coatings in thermal spraying*, Materials Letters 37, 1998, p.231-235
- [SOD96] S. SODEOKA, M.SUZUKI, K. UENO, *Effects of high-pressure plasma spraying for Yttria-stabilized Zirconia coating*, Journal of Thermal Spray Technology 5(3), 1996, p. 277-281
- [SOD98] S. SODEOKA et al., *Effect of spray parameters on the plasma in high pressure plasma spraying up to 300kPa*, Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference- Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century, 25-29 May 1998, Nice, France, Ed. C. Coddet, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 1998, p. 1437-1441
- [SRI07] M. SRIVASTAVA, V.K. WILLIAM GRIPS, K.S. RAJAM, *Electrochemical deposition and tribological behaviour of Ni and Ni-Co metal matrix composites with SiC nano-particles*, Applied Surface Science 253, 2007, p. 3814-3824
- [STA01] M.H. STAIA et al., *Part I: characterization of Cr₃C₂-25% NiCr reactive plasma sprayed coatings produced at different pressures*, Surface & Coatings Technology 146-147, 2001, p. 553-562
- [STA*01] M.H. STAIA et al., *Part II: tribological performance of Cr₃C₂-25% NiCr reactive plasma sprayed coatings deposited at different pressures*, Surface & Coatings Technology 146-147, 2001, p. 563-570
- [STO03] D.W. STOLLBERG et al., *Nanoindentation measurements of combustion CVD Al₂O₃ and YSZ films*, Materials and Engineering A359, 2003, p. 112-118
- [STOT98] F.H. STOTT, *The role of oxidation in the wear of alloys*, Tribology International 31, n°1-3, 1998, p. 61-71
- [STR99] G. STRAFFELINI, A. MOLINARI, *Dry sliding wear of Ti-6Al-4V alloy as influenced by the counterface and sliding conditions*, Wear 236, 1999, p. 328-338
- [SUZ99] M. SUZUKI et al., *Fabrication of Ti nitrides by reactive plasma spraying*, Proceeding of the 2nd United Thermal Spray Conference, 17-19 March 1999, Düsseldorf, Germany, Ed. E. Lugscheider, P.A. Kammer, Pub. DVS-Deutscher Verband für Schweißen, Germany, 1999, p.265-270

- [SYE04] A.A SYED, *Co-projection d'alumine et d'acier inoxydable par plasma d'arc*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2004
- [SYE06] A.A SYED, A; DENOIRJEAN, P. FAUCHAIS, J.C. LABBE, *On the oxidation of stainless steel particles in the plasma jet*, Surface & Coatings Technology 200, Issues 14-15, 2006, p. 4368-4382
- [TOM01] D. TOMA, W. BRANDL, G. MARGINEAN, *Wear and corrosion behaviour of thermally sprayed cermet coatings*, Surface & Coatings Technology 138, 2001, p. 149-158
- [TSU06] Y. TSUNEKAWA et al., *Reactively thermal sprayed composite coatings with different particle temperature and velocity*, Proceedings of the 2006 International Thermal Spray Conference - Thermal Spray 2006: Science, Innovation and Application, 15–18 May, Seattle, Washington, Ed. B.R. Marple, C. Moreau, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 2006, CD-ROM, ISBN 0-87170-809-4
- [TU03] J.P. TU et al., *Dry sliding wear behavior of in situ Cu-TiB₂ nanocomposites against medium carbon steel*, Wear 255, 2003, p. 832-835
- [TUL02] M. TULUI et al., *Some properties of atmospheric air and inert gas high-pressure plasma sprayed ZrB₂ coatings*, Surface & Coatings Technology 151-152, 2002, p. 483-489
- [UY07] R.K. UYYURU, M.K. SURAPPA, S. BRUSETHAUG, *Tribological behaviour of Al-Si-SiC_p composites/automobile brake pad system under dry sliding conditions*, Tribology International 40, 2007, p. 365-373
- [VAL96] T. VALENTE, L. BERTAMINI, M. TULUI, *Effects of pressure deposition on plasma jet and coatings microstructure*, Proceedings of the 9th National Thermal Spray Conference - Thermal Spray : Practical solutions for engineering problems, 7–11 October 1996, Cincinnati, Ohio, Ed. C.C. Berndt, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 1996, p. 463-469
- [VAL00] T. VALENTE et al., *High pressure reactive plasma spray synthesis of titanium nitride based coatings*, Surface Engineering 16, N°4, 2000, p. 339-343
- [VAL*00] T. VALENTE, F.P. GALLIANO, *Corrosion resistance properties of reactive plasma-sprayed titanium composite coatings*, Surface & Coatings Technology 127, 2000, p. 86-92
- [VEL06] N. VELOF, A. NADKARNI, T. MURPHY, *Better performance for self-lubricating bronze bearings*, Metal Powder Report 61, Issue 8, 2006, p. 31-41
- [VAN06] E. VAN DER HEIDE et al., *Wear of aluminium bronze in sliding contact with lubricated stainless steel sheet material*, Wear 261, 2006, p. 68-73
- [VEN00] B. VENKATARAMAN, G. SUNDARARAJAN, *Correlation between the characteristics of the mechanically mixed layer and wear behaviour of aluminium, Al-7075 alloy and Al-MMCs*, Wear 245, 2000, p.22-38

- [VOL97] K. VOLENIK et al., *Properties of alloy steel coatings oxidized during plasma spraying*, Materials Science and Engineering A234-236, 1997, p. 493-496
- [VOL99] K. VOLENIK et al., *In-flight oxidation of high-alloy steels during plasma spraying*, Materials Science and Engineering A272, 1999, p. 199-206
- [VOY99] J. VOYER, B.R. MARPLE, *Sliding wear behavior of high velocity oxy-fuel and high power plasma spray-processed tungsten carbide-based cermet coatings*, Wear 225-229, 1999, p. 135-145
- [WAN03] J. WANG, Y. HE, H. DANNINGER, *Influence of porosity on behaviour of sintered Fe-1.5Mo-0.7C the sliding wear steels*, Journal of Materials Engineering and Performance 12, N°3, 2003, p. 339-344
- [WANG04] P. WANG, S.C.M YU, H.W. NG, *Particle velocities, sizes and flux distribution in plasma spray with two powder injection ports*, Materials Science and Engineering A383, 2004, P. 122-136
- [WRI87] H.A. WRIEDT, J.L MURRAY, in Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 2, Ed. T.B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak, Pub. ASM International, Metals Park, OH, USA, 1987, p. 1655
- [YAM06] M. YAMADA et al., *Fabrication of iron nitride coatings by reactive RF plasma spraying*, Surface & Coatings Technology 201, 2006, p. 1745-1751
- [YAM07] M. YAMADA et al., *Nitridation of aluminium particles and formation process of aluminium nitride coatings by reactive RF plasma spraying*, Thin Solid Films 515, Issue 9, 2007, p. 4166-4171
- [YAK04] A. YAKOVLEV, Ph. BERTRAND, I; SMUROV, *Laser cladding of wear resistant metal matrix composite coatings*, Thin Solid Films 453-454, 2004, p. 133-138
- [ZHA03] Y.Z. ZHAN, G. ZHANG, *The effect of interfacial modifying on the mechanical and wear properties of SiC_p/Cu composites*, Materials Letters 57, 2003, p. 4583-4591
- [ZHA04] Y.Z. ZHAN, G. ZHANG, *Mechanical mixing and wear debris formation in the dry sliding wear of copper matrix composite*, Tribology Letters 17, N°3, 2004, p. 581-592
- [ZHAO02] L. ZHAO, E. LUGSCHEIDER, *Reactive plasma spraying of TiAl6V4 alloy*, Wear 9238, 2002, p. 1-5
- [ZUM87] K.H. ZUM GAHR, *Microstructure and wear of materials*, Tribology series 10, Elsevier Eds., Amsterdam, The Netherlands, 1987

Publications et Communications

CONFERENCES AVEC RECUEIL D'ARTICLES (avec comité de lecture)

M. DELQUE, N. DE DAVE, F. BORIT, V. GUIPONT, M. JEANDIN, S. COINDEAU and P. AUBERT, *Nanoindentation Combined to Atomic Force Microscopy of HPRS Wear-Resistant Ti-Based Composite Coatings*, Proceedings of the 18th International Conference on Surface Modification Technologies (SMT18), Dijon, France, 15-17 November 2004, T.S. Sudarshan et al. Eds., The Institute of Materials, London, U.K., 2006, p. 341-346

CONFERENCES SANS RECUEIL D'ARTICLES

M. DELQUE, F. BORIT, N. DE DAVE-FABREGUE, M. JEANDIN, P. AUBERT and S. COINDEAU, *Revêtements Composites Anti-usure à Base Titane Obtenus par Projection Plasma Réactive sous Azote*, présenté lors du 33^{ème} Congrès du Traitement Thermique et de l'Ingénierie des Surfaces - ATTT 2005, 15-17 Juin 2005, Reims, France (in French)

M. DELQUE, F. BORIT, N. DE DAVE-FABREGUE, M. JEANDIN, A. PASGRIMAUD and F. LE STRAT, *Tribological Behavior of Al₂O₃-Reinforced Cu-Based Composites Obtained by Air Plasma Spraying*", présenté lors de EUROMAT 2005, Prague, Czech Republic, 5-8 September 2005, CSNMT-DGM Org., Germany, (2005)

BREVET

A. PASGRIMAUD, F. LE STRAT, **M. DELQUE**, M. JEANDIN, « Revêtement appliqué à un organe de glissement par projection thermique », Brevet français n° FR0509065, (2005)

RESUME

Les revêtements composites métal/céramique s'imposent aujourd'hui comme une réponse au fort besoin industriel d'amélioration de la fiabilité des pièces sous sollicitations multiples. Le procédé de projection plasma est envisagé pour la réalisation de tels revêtements avec d'excellentes propriétés tribologiques. Du fait de leur mode d'élaboration, la microstructure des revêtements projetés plasma est complexe et les propriétés en dépendant hétérogènes. Afin d'optimiser le comportement tribologique de ces dépôts, l'objectif de cette étude est d'établir des relations entre microstructure et propriétés tribologiques.

Utilisant la souplesse du procédé de projection plasma, notamment celui de projection réactive particulièrement développé pour cette étude, des dépôts composites présentant une large gamme de microstructures ont été obtenus. Pour cela, divers paramètres ont été étudiés : la nature des poudres métalliques projetées (alliages de titane ou de cuivre), la nature du renfort céramique (exogène et/ou endogène), le mode de projection (projection plasma réactive, mode RPS et en surpression, mode HPPS ou co-projection) et les conditions de projection propres à chaque procédé. Une caractérisation des dépôts a été menée, jusqu'à une échelle fine. Le niveau de renforcement de ces microstructures composites fines a été, en particulier, étudié par nanoindentation.

Pour chaque mode de projection, deux dépôts composites ont été sélectionnés pour étudier leur comportement tribologique à l'aide d'un essai de frottement de type « pion-disque ». Cet essai a montré une sensibilité élevée à la microstructure et a ainsi permis de déterminer le rôle de certaines caractéristiques microstructurales des dépôts composites sur leurs propriétés tribologiques.

A partir d'observations métallographiques et d'analyses des faciès d'usure, un mécanisme d'usure commun aux deux types de dépôts, élaborés par co-projection et par projection réactive, a été mis en évidence. L'influence de la microstructure caractéristique de ces dépôts sur leur comportement tribologique a également été examinée.

MOTS-CLES: Composite, revêtement, projection plasma, microstructure, co-projection, projection plasma réactive, projection en surpression, tribologie, usure, tribofilm, nanoindentation

ABSTRACT

Due to their processing, the microstructure of coatings achieved by plasma spraying is intricate. To optimize the tribological behaviour of plasma-sprayed composite coatings, relationships between microstructure and tribological properties had to be established.

Coatings exhibiting different microstructures were obtained using two processes, i.e. a coupled spraying mode, High-Pressure Plasma Spraying (HPPS) and Reactive Plasma Spraying (RPS), and Co-spraying. Various parameters were studied: sprayed metallic powders (titanium or copper alloys), ceramic particle addition, spraying mode and spraying conditions for every process. A local approach to mechanical characteristics of the various phases in the sprayed composite coatings was also developed using nanoindentation.

Dry sliding "pin-on-disc" testing of two specimens for both spraying processes was carried out. From this testing, the influence of major microstructural features of these composite coatings on wear/friction mechanisms could be determined. Microscopic observation and quantitative analysis of the tested specimens led to the identification of wear mechanisms common to these two types of plasma-sprayed composite coatings. The influence of coating microstructure on tribological properties was especially studied.

KEYWORDS: Composite, Coating, Plasma Spraying, Microstructure, Co-spraying, Reactive Plasma Spraying, High-Pressure Plasma Spraying, Tribology, Wear, Tribolayer, Nanoindentation